



**Hochschule
Hof**

University of
Applied Sciences



DBU-Projekt Abschlussbericht – September 2024

**Behandlung von Grauwasser durch die Kopplung von
Photovoltaikmodulen mit photokatalytisch aktiv beschichteten,
dreidimensionalen Strukturen als Lichtfalle**

Aktenzeichen: 38547/01

Projektname: CataVolt

Projektkosten: 147.836 €

Fördermittelanteil: 123.835 €

Projektbeginn: 10.02.2023

Projektlaufzeit: 17 Monate

Projektbearbeiter: Lynatox GmbH

M.Sc. Daniel Martschoke

Suhler Str. 11, 99885 Ohrdruf

Daniel.martschoke@lynatox.de

Projektbearbeiter: Hochschule Hof – Institut für Nachhaltige Wassersysteme

Dipl. -Ing. (FH) Viktor Gross

Alfons-Goppel-Platz 1, 95028 Hof

viktor.gross@hof-university.de



inwa

Institut für nachhaltige
Wassersysteme
der Hochschule Hof



1 Projektkennblatt

der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az

38547/01

Referat 23

Fördersumme

123.835 €

Antragstitel

Behandlung von Grauwasser durch die Kopplung von Photovoltaikmodulen mit photokatalytisch aktiv beschichteten, dreidimensionalen Strukturen als Lichtfalle

Stichworte

Photokatalyse, Energieeffizienz, Stromerzeugung, Grauwasserreinigung

Laufzeit

Projektbeginn

Projektende

Projektphase(n)

17 Monate

10.02.2023

30.06.2024

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger

Lynatox GmbH – Katalytische Wasser- und Luftreinigung

Suhler Straße 11

99885 Ohrdruf

Tel

036257 457720

Fax

Projektleitung

M.SC. Daniel Martschoke

Bearbeiter

Franz-Peter Heidenreich

Kooperationspartner

Hochschule Hof - Forschungsgruppe „Photonik und Wasser“

Alfons-Goppel Platz 1

95028 Hof

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Im Rahmen des beantragten Projektes soll eine verfahrenstechnische Lösung zur Reinigung von separiertem Grauwasser in Kombination mit der Energieerzeugung durch Photovoltaiksysteme als Kombinationsansatz entwickelt werden. Hierbei sollen Photovoltaikmodule mit photokatalytisch aktiven, dreidimensionalen Strukturen versehen werden. Diese Strukturen sollen aus Lichtfallen bestehen, welche durch eine photokatalytische Beschichtung von der Solarzelle nicht nutzbares UV-A Licht zur Reinigung von separiertem Grauwasser nutzt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Für das geplante Vorhaben wurde ein photokatalytischer Reaktor in Kombination mit einem PV-Panel entwickelt und in mehreren Arbeitsschritten gebaut: Zunächst wurde eine dreidimensionale Lichtfalle entwickelt, die additiv gefertigt wurde. Anschließend erfolgte die Fertigung des Reaktorgehäuses aus Kunststoff mittels 3D-Druck. Parallel dazu wurde ein geeigneter Katalysatorträger entwickelt, der im nächsten Schritt mit TiO₂ durch das Dip-Coating-Verfahren beschichtet wurde. Nach der Fertigstellung wurde der Reaktor zunächst unter Laborbedingungen mit einer künstlichen Lichtquelle getestet. Abschließend fand ein Funktionstest während eines Feldversuchs mit Grauwasser statt, bei dem folgende Eigenschaften und Parameter ermittelt wurden:

Bei dem experimentellen Test wurden folgende Korrelationen und Parameter ermittelt:

- Notwendiger Volumenstrom
- Abhängigkeit zwischen Lichtintensität und Abbaukinetik
- System spezifische Halbwertszeiten der Medikamente
- Solare Energieausbeute bei unterschiedlicher Konstellation der Lichtfallen
- Chemischer Sauerstoffbedarf
- Mikrobiologische Grauwassereigenschaften und potenzielle Desinfektionsleistung
- Kühleffekt durch das Grauwasser
- Potenzielle Synergieeffekte

Die Datenerfassung und die Steuerung wurde unter Verwendung der Programmiersprache C++ mit einem Arduino Mikrokontroller ermöglicht. Zur chemischen Analyse im Bezug auf den Medikamentenspurensabbau wurden unter Verwendung eigens entwickelter Analysemethoden ein Hochleistungsflüssigkeitschromatograph (HPLC) mit einem Dioden Array Detektor (DAD) und ein Gaschromatograph mit einem Massenspektrometer (GC-MS) eingesetzt.

Ergebnisse und Diskussion

In den Vor- und Feldversuchen wurden Proben alle 20 Minuten analysiert und auf den Abbau von Diclofenac und Ibuprofen untersucht. Diese Wirkstoffe werden als Schmerzsalben dermal appliziert und somit in relevanten Mengen durch Körperpflege in den Grauwasserpfad eingetragen. Diclofenac zeigte einen Abbau von über 80 % innerhalb von 360 Minuten, während Ibuprofen keine signifikante Veränderung aufwies.

Die HPLC-Analyse bestätigte den Abbau von Diclofenac mit einer Halbwertszeit von 100 Minuten. Die GC-MS-Analyse unterstützte im Wesentlichen diese Ergebnisse, zeigte aber Abweichungen aufgrund möglicher Derivatisierungsprobleme. Trotz eines höheren chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) verlief der Abbau von Diclofenac im Reaktor mit Katalysator 2,5-mal schneller als ohne Katalysator, während Ibuprofen in beiden Reaktoren nicht abgebaut wurde.

Temperaturmessungen ergaben keine signifikanten Unterschiede zwischen den Reaktoren, und auch Unterschiede in der Sonnenintensität hatten keinen nennenswerten Einfluss auf die Abbaukinetik von Diclofenac. Bei der PV-Leistungsmessung zeigte Reaktor 3 zeitweise eine höhere Leistung, jedoch führten Leckagen (Luftblasen) und Schlierenbildung zu einem geringeren Gesamtenergieertrag. Reaktor 2 erzielte die höchste Energieausbeute von 2,14 Wh, während Reaktor 3 lediglich 0,84 Wh erreichte. Optimierungen könnten den Energieertrag von Reaktor 3 verbessern.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Präsentation des Projekts „CataVolt“ im Rahmen des 4. Hofer Wasser-Symposium am 15-16 Oktober 2024 an der Hochschule Hof
- Tagesvorführungen verschiedener Interessensgruppen aus der Industrie und der Lehre (z.B. DAAD Summerschool)
- Präsentation auf der Webseite des Instituts für nachhaltige Wassersysteme der Hochschule Hof

Fazit

Das Fazit der vorliegenden Studie zeigt, dass das adaptiv entwickelte System zur Aufbereitung von Grauwasser mittels Photokatalyse und der gleichzeitigen Nutzung energetisch symbiotischer Effekte teilweise erfolgreiche Ergebnisse lieferte. Während unter Laborbedingungen der Abbau von Medikamentenspuren wie Diclofenac und Ibuprofen nachgewiesen werden konnte, war der Abbau im Feldversuch, insbesondere von Ibuprofen, weniger erfolgreich. Der eingesetzte TiO₂-Katalysator zeigte jedoch eine signifikante Reduktion der Halbwertszeit von Diclofenac. Zudem führte die Aluminium-Waben-Lichtfalle zu einem erhöhten Energieertrag der Photovoltaik (PV)-Pannee, obwohl der erwartete kühlende Effekt durch das Grauwasser nicht eindeutig verifiziert werden konnte. Trotz der positiven Aspekte der Wabenstruktur in Bezug auf die Reaktionsoberfläche, beeinträchtigte die beobachtete Schleierbildung die Energieerzeugung. Insgesamt wurden zufriedenstellende Ergebnisse erzielt, doch weitere Untersuchungen unter realen Bedingungen sind notwendig, um die Effizienz des Systems zu verbessern.

Inhaltsverzeichnis

1	Projektkennblatt.....	2
2	Zusammenfassung.....	8
3	Einleitung.....	8
4	Herstellung des Reaktors.....	10
4.1	Reaktor.....	10
4.2	Funktionsprüfung des Reaktors.....	10
4.3	Lichtfalle.....	11
4.4	Vergleich der Lichtfallen anhand der PV-Leistung.....	17
4.5	Steuerung und Datenerfassung.....	17
4.6	Versuchsaufbau.....	19
4.7	Grauwasservorbereitung.....	19
4.7.1	Leitungswasser - Medikamentenmix.....	20
4.7.2	Grauwasser - Salben.....	21
4.7.3	Funktionstest des Reaktors mit Aluminium-Waben-Gitter.....	21
4.8	Durchführung des Feldversuchs.....	24
4.9	Ergebnisse.....	25
4.9.1	Probenvorbereitung und Analyse.....	25
4.9.2	Keimzahlbestimmung.....	25
4.9.3	Analyse mittels HP-LC.....	26
4.9.4	Analyse mittels GC-MS.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
4.9.5	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB).....	28
4.9.6	Temperaturmessung.....	29
4.9.7	Sonnenspektrum.....	29
4.9.8	PV-Leistungsmessung.....	30
4.10	Scale-Up.....	Fehler! Textmarke nicht definiert.
5	Fazit.....	32
6	Literaturverzeichnis.....	34

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1: Komponentendarstellung des Reaktors	10
Abbildung 2: Funktionstest des Reaktors unter Laborbedingungen	11
Abbildung 3: photokatalytische Behandlung von Grauwasser mittel TiO ₂ Katalysatoren und UV-A LEDs (links: behandeltes Grauwasser; rechts: zu Behandlungsbeginn).....	12
Abbildung 4: Transmission bezogen auf ein solares Spektrum für behandeltes und unbehandeltes Grauwasser.....	12
Abbildung 5: Auszug verschiedener Konstruktionen der Lichtfallen-Trägersysteme	13
Abbildung 6: Versuchsaufbau zum Dip-Coating von TiO ₂ Sol-Gel/Nanopartikel Lösungen ..	13
Abbildung 7: Fotografie hergestellter Katalysator-Teststück und Mikroskopie des Katalysator-Materials.....	14
Abbildung 8: Reaktor für Methylenblau-Oxidation (links); Katalysator Referenzmaterial Lynatox GmbH (rechts).....	14
Abbildung 9: relative Konzentrationsabnahme von Methylenblau bei photokatalytischer Behandlung mit Katalysatoren mit variablem Nanopartikel-Gehalt	15
Abbildung 10: Mikroskopaufnahme der TiO ₂ -Beschichtung am Aluminium-Waben-Gitter (x1000).....	16
Abbildung 11: PV-Leistungsmessungen mit unterschiedlichen Konfigurationen unter Laborbedingungen	17
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	19
Abbildung 13: Photokatalytische Abbau von Medikamenten unter Laborbedingungen, Reaktor mit Gips-Lichtfalle.....	20
Abbildung 14: Abbau von Diclofenac aus destilliertem Wasser mit unterschiedlichen Lichtquellen.....	22
Abbildung 15: Abbau von Medikamenten aus Grauwasser im Vorversuch	22
Abbildung 16: Feldversuchsaufbau an der Hochschule Hof.....	24
Abbildung 17: Keimzahlbestimmung der Proben aus dem Feldversuch	25
Abbildung 18: Medikamentenabbau im Grauwasser, Feldversuch	26
Abbildung 19: Medikamentenabbau im Grauwasser, Feldversuch	27
Abbildung 20: Analyse des Grauwassers mittels GC-MS im Vorversuch Fehler! Textmarke nicht definiert.	
Abbildung 21: Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs, Feldversuch	28

Abbildung 22: Temperaturmessung der Reaktoren aus Feldversuch.....	29
Abbildung 23: Sonnenspektren aus dem Feldversuch, Standort Hochschule Hof am 28.06.2024	30
Abbildung 24: PV-Leistungsmessung der 3 Reaktoren im Feldversuch.....	31

2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Studie wurde ein adaptives System zur Nutzung von Sonnenlicht für die Aufbereitung von Grauwasser mittels Photokatalyse unter Berücksichtigung energetisch symbiotischer Effekte detailliert untersucht. Die Untersuchungen erfolgten in zwei Phasen: zunächst im Rahmen von Vorversuchen unter kontrollierten Laborbedingungen und anschließend in Feldversuchen. Zur Durchführung der Experimente wurden drei identische Reaktoren mittels 3D-Druck gefertigt und mit jeweils einer Solarzelle sowie der erforderlichen Sensorik bzw. Elektronik zur Datenerfassung und Steuerung ausgestattet.

In der ersten Phase wurde die Funktionalität der Reaktoren unter einer künstlichen Lichtquelle getestet. Dabei wurde primär der Einfluss der Lichtintensität auf die photokatalytische Reaktion sowie auf den Abbau von Arzneimittelrückständen im Leitungswasser untersucht. Zudem wurde die optimale Durchflussgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Intervallen der Probenentnahme festgelegt.

Bei der Konstruktion der Lichtfalle traten wiederholt Herausforderungen im Hinblick auf das Fertigungsverfahren und die Materialauswahl auf. Es konnte kein gießfähiges Material identifiziert werden, das den notwendigen Anforderungen entsprach. Durch eine Änderung des Funktionskonzepts der Lichtfalle, insbesondere hinsichtlich der Photoneffizienz durch Anpassungen in der Geometrie, konnten jedoch alternative Materialien und Designs in Erwägung gezogen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Abbau von Arzneimittelrückständen im Grauwasser aufgrund der komplexen Zusammensetzung sowie der damit verbundenen Reaktionshemmungen nur teilweise zufriedenstellend war. In den Laborversuchen mit Leitungswasser wurde sowohl der Abbau von Ibuprofen als auch von Diclofenac dokumentiert. Im anschließenden Feldversuch konnte jedoch ausschließlich der Abbau von Diclofenac nachgewiesen werden. Der Einsatz eines TiO_2 -Katalysators führte im Feldversuch zu einer signifikanten Verkürzung der Halbwertszeit von Diclofenac.

Bei der Effizienzmessung der Solarzellen im Labor stellte sich heraus, dass die Aluminium-Waben-Lichtfalle aufgrund der minimalen Verschattung der Solarzelle besonders effizient war, was zu einer höheren elektrischen Leistung im Vergleich zu anderen Lichtfallen führte. Die Analyse der Energieausbeute der Reaktoren im Feldversuch zeigte, dass ein Teil der Energie durch das Grauwasser und die Lichtfalle absorbiert wurde. Dieser Energieanteil konnte jedoch aufgrund elektronischer Messfehler und hardwarebedingter Ungenauigkeiten nicht genau quantifiziert werden.

Die Temperaturmessungen zeigten, dass die Temperatur innerhalb der Reaktoren bei den vorgegebenen Dimensionen und dem festgelegten Durchfluss des Grauwassers stieg, solange die Sonneneinstrahlung nicht durch Wolken beeinträchtigt wurde. Bezüglich der synergetischen Effekte kann festgestellt werden, dass ein Potenzial zur Nutzung thermischer Energie besteht, welches jedoch unter anderem von variierenden Wetterbedingungen (z. B. Wolkenbildung) abhängt. Darüber hinaus wird das Potenzial zur thermischen Energienutzung durch die Abwassertemperatur, die Außentemperatur und systembedingte Energieverluste, wie etwa durch Wärmeabgabe an Leitungen, beeinflusst. Eine detaillierte Berücksichtigung dieser Parameter könnte zur Entwicklung eines Systems führen, das eine optimale Nutzung der Wärmeenergie gewährleistet.

Zusammenfassend ergab die Funktionsprüfung der drei Reaktoren zufriedenstellende Ergebnisse. Dennoch sind weitere Untersuchungen, insbesondere unter realen Einsatzbedingungen, erforderlich, um die Effizienz des Systems weiter zu steigern.

3 Einleitung

Im Rahmen des geplanten Verbundprojekts „CataVolt“ wurde eine innovative technische Lösung zur Integration photokatalytischer Wasseraufbereitungssysteme mit solaren Stromerzeugungssystemen (Photovoltaik) entwickelt und experimentell erprobt werden. Ziel ist es, durch den Einsatz additiv gefertigter, dreidimensionaler Lichtfallen eine photokatalytische Wasserreinigung zu integrieren und dennoch die Energieausbeute von PV-Systemen zu erhalten. Diese Lichtfallen wurden mit einer hochreaktiven, photokatalytischen Titandioxid Beschichtung ausgestattet, um innerhalb eines geschlossenen Volumens oberhalb des PV-Moduls Grauwasser durch oxidative Prozesse von organischen Verunreinigungen und anthropogenen Spurenstoffen zu reinigen. Behandlungsziel ist eine direkte Wiederverwendung des Grauwassers im häuslichen Umfeld. Gleichzeitig wurde untersucht, inwiefern weitere energetische Synergieeffekte auftreten und nutzbar gemacht werden können (Kühlung von PV-Modulen, Grauwasser als solarthermische Energiequelle).

Der anthropogene Klimawandel übt zunehmenden Handlungsdruck auf siedlungswasserwirtschaftliche Infrastruktur in Deutschland aus. Insbesondere durch sinkende Trinkwasserressourcen, längere Dürrezeiten und urbane Hitzewellen rückt die Aufbereitung und Nutzung von Grauwasser als im urbanen Raum ubiquitär verfügbare Wasserquelle zunehmend in den Fokus. Aktuelle Behandlungstechnologien umfassen in der Regel eine vorgeschaltete Filtration, eine biologische Hauptstufe und optional eine Desinfektion (üblicherweise via UV-C). Wesentliche Probleme dieser Systemlösung stellt der vergleichsweise hohe spezifische Energiebedarf, sowie die Verfügbarkeit von Behandlungsflächen im urbanen Raum (bzw. die hiermit assoziierten Kosten) dar. Eine weitere aktuelle wenig beachtete Fragestellung ist das Auftreten und die notwendige Behandlung von organischen Mikroschadstoffen im Kontext eines stofflichen Recyclings. Dies betrifft insbesondere Mikroschadstoffe wie Arzneimittelrückstände, Rückstände aus Körperpflegeprodukten, welche bedingt durch ihre Applikation vorrangig in den Grauwasserpfad eingetragen werden.

Vor diesem Hintergrund wurde folgende Zielstellung im Projekt definiert:

Herstellung von dreidimensionalen mit Titandioxid beschichteten Lichtfallen, welche durch die im VIS-Bereich (sichtbares Licht) reflektierende Titandioxidbeschichtung einfallendes Sonnenlicht zur PV-Zelle gelenken.

Die Beschichtung aus Titandioxid soll eine oxidative Reinigung des separierten Grauwassers durch Nutzung einfallender UV-A Strahlung und des photokatalytischen Effekts ermöglichen.

Das enthaltende Grauwasser soll eine Regulierung der Zell-Temperatur bewirken und somit eine Überhitzung der PV-Module verhindern.

Weiterhin soll die Nutzung aufgenommener thermischer Energie in Solarthermie ähnlicher Anwendung untersucht werden.

Aufgrund der Komplexität des Projekts ist es als Vorstudie für eine spätere, großflächige Implementierung in einem realen Gebäudebestand konzipiert. Im Projektverlauf wurde zunächst Methoden zur Aufbringung photokatalytischer Beschichtungen auf geometrisch variablen Trägerstrukturen entwickelt. Ebenso wurde kostengünstige Methoden zur Herstellung diese Trägersysteme betrachtet. Anschließend erfolgte eine Quantifizierung in definierter Laborumgebung sowie ein abschließender Feldtest mit praxisnahen Rahmenbedingungen.

4 Herstellung des Reaktors

4.1 Reaktor

Der Reaktor aus der Abbildung 1 zeichnet sich durch ein kompaktes Design aus, das speziell für den Versuchsaufbau konzipiert wurde. Die Abmessungen des Reaktors betragen ohne die Schlauchanschlüsse 200 mm x 200 mm x 53 mm. Diese Dimensionen wurden maßgeblich durch das vorgegebene PV-Panel bzw. dessen Flächengröße bestimmt.

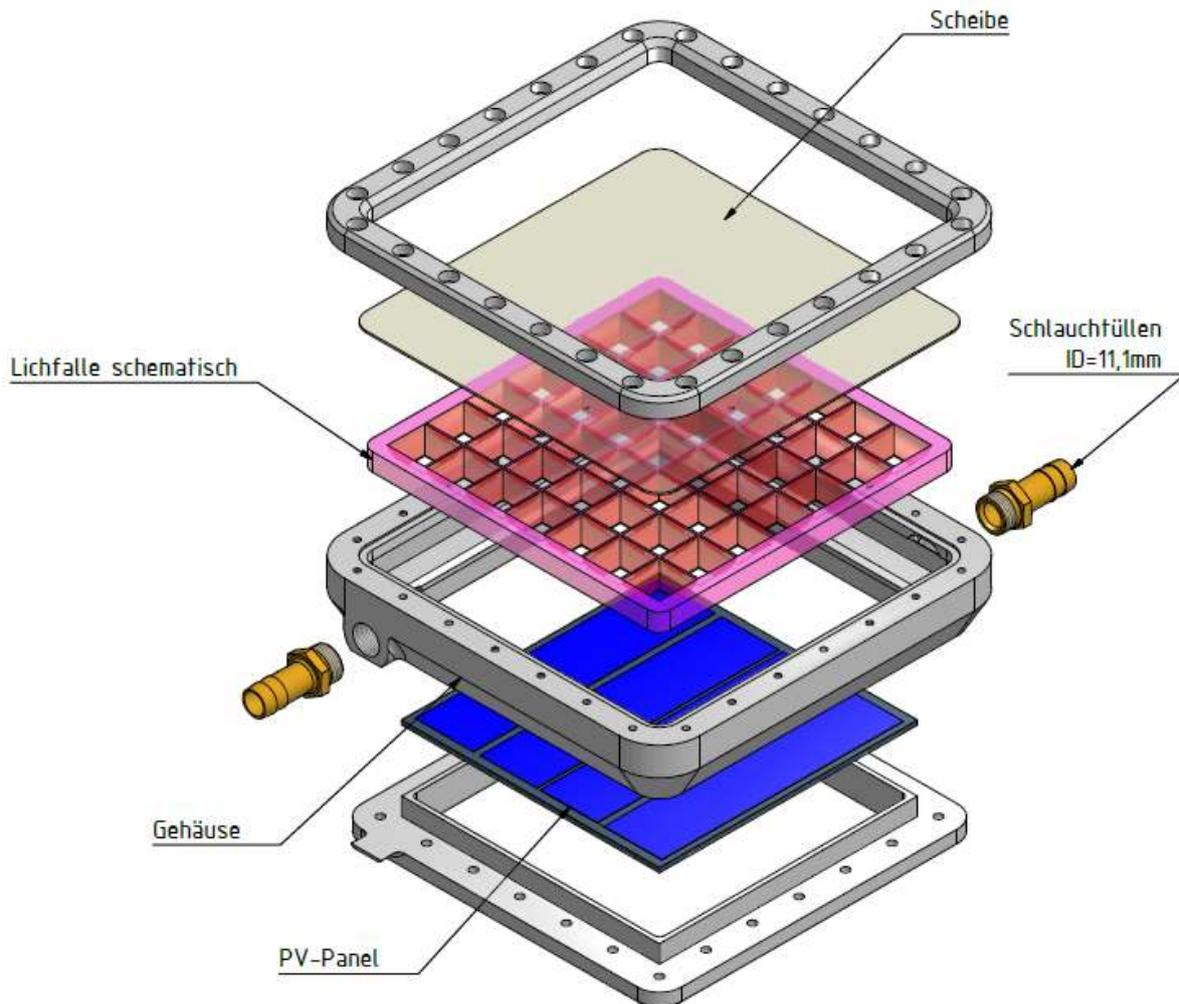


Abbildung 1: Komponentendarstellung des Reaktors

Die Gehäuseteile sind aus 3D-Druckteilen gefertigt. Es sind sogenannte „Kunststoff-Laser-Sinterteile“ aus „Duraform PA“. Die Einzelteile wurden nach dem Drucken mit „Dichtol“ behandelt, um eine Wasserundurchlässigkeit zu erreichen.

Die Scheibe des Versuchsaufbaus besteht aus einer 3mm Acrylglasplatte. Speziell für den Zweck wurde ein Acrylglas der Marke Plexiglas mit der Bezeichnung GS 2458 gewählt. Dieses Material hat gute optische Eigenschaften und besitzt eine Transmissionsrate im UV-A Bereich (315 – 400 nm) von mehr als 80% und im optischen Bereich von mehr als 90%. Die

Schlauchtüllen für den Zu- und Abfluss haben einen Innendurchmesser von 11 mm, sind schräg-gegenüber liegend und in der Höhe versetzt angeordnet, sodass die Flüssigkeit das gesamte Modul in der Höhe aufsteigend durchdringen kann.

4.2 Funktionsprüfung des Reaktors

Erste Dichtigkeitsprüfungen des Reaktors erbrachten zunächst unzureichende Ergebnisse. Diese Prüfungen wurden im Verlauf des gesamten Projekts vor jedem Testversuch durchgeführt. Die festgestellten Undichtigkeiten sind auf den komplexen Aufbau des Reaktors und die verwendeten Materialien zurückzuführen.

Wie in Abbildung 1 dargestellt, besteht der Reaktor ohne die Lichtfalle aus sieben Komponenten. Es ist zu beachten, dass drei verschiedene kunststoffbasierte Materialien verwendet wurden: Das dreiteilige Gehäuse besteht aus Polyamid, während das PV-Panel aus einer Leiterplatte (PCB) gefertigt ist. An den Kontaktstellen dieser Bauteile wurden zur Abdichtung Fugen mit einem auf Acrylat basierenden Klebstoff versehen.

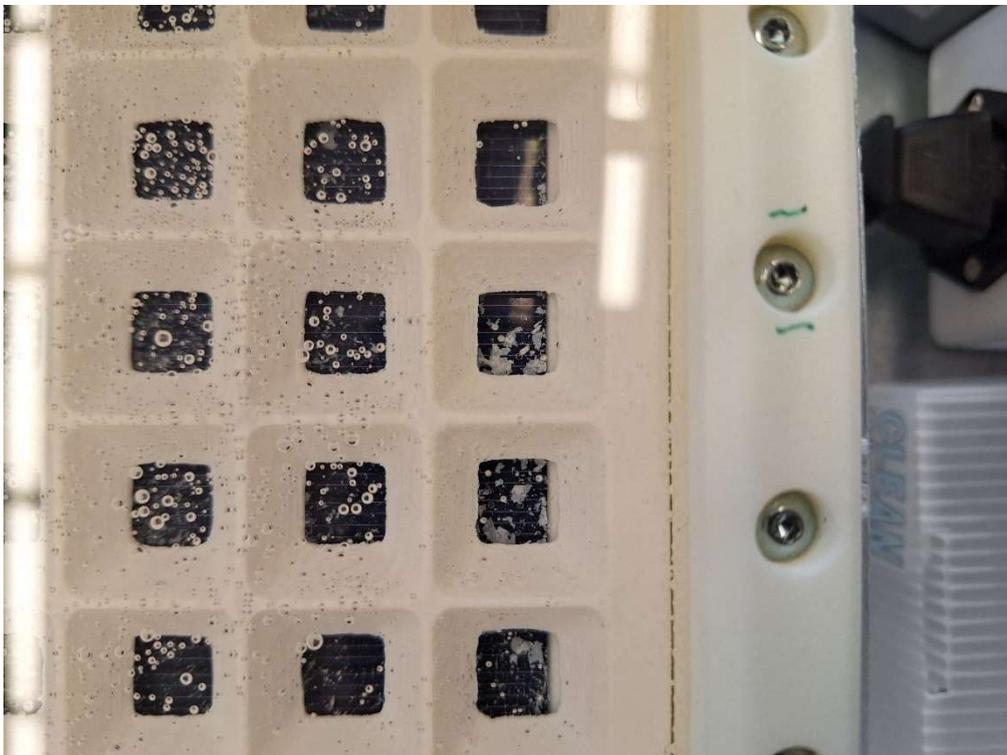


Abbildung 2: Funktionstest des Reaktors unter Laborbedingungen

4.3 Lichtfalle

Als weiterer Anhaltspunkt in der Entwicklung photokatalytischer Lichtfallen zum Einsatz in Grauwasser wurden die optischen Eigenschaften von Grauwasser unter Einfluss photokatalytischer Behandlung untersucht. Hierzu wurde Grauwasser mittlerer Verschmutzung für 2 Stunden mittels bestehender Katalysatoren der Lynatox GmbH wie in der Abbildung 3 dargestellt, behandelt.

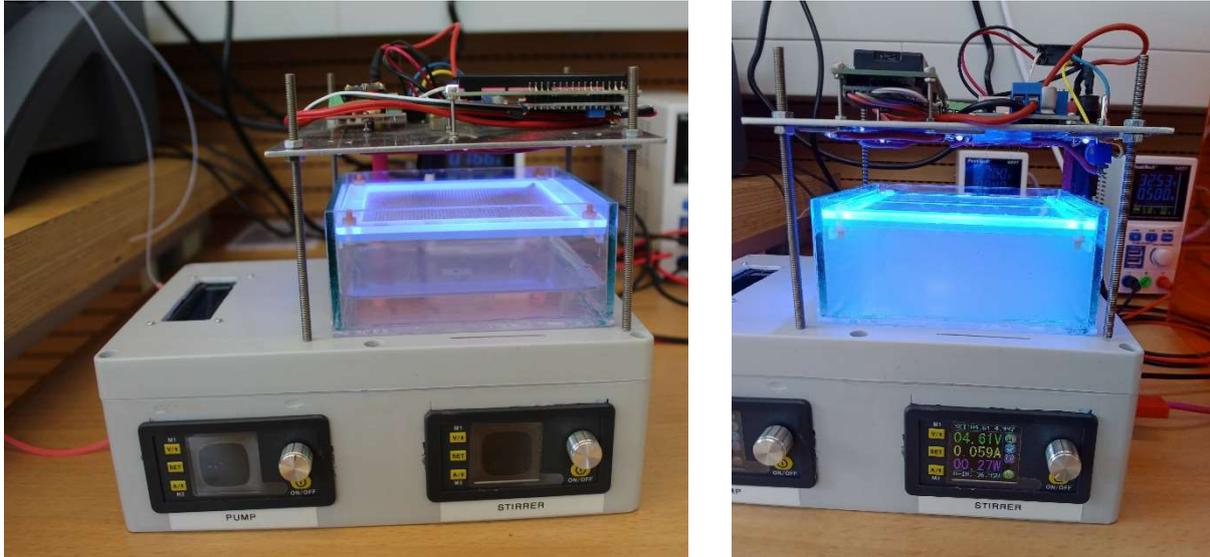


Abbildung 3: photokatalytische Behandlung von Grauwasser mittel TiO₂ Katalysatoren und UV-A LEDs (links: behandeltes Grauwasser; rechts: zu Behandlungsbeginn)

Die wellenlängenspezifische Extinktion vor und nach Behandlung wurde mittels UV/Vis-Spektralphotometer UV5Bio der Firma Mettler Toledo gemessen. In Abbildung 4 ist wellenlängenspezifische Transmission für einen Strahlungsweg von 1 cm dargestellt. Es zeigte sich, dass die optische Transmission durch photokatalytische Oxidation wesentlich gesteigert werden kann. Die maximale Schichtdicke der Wasserphase im Reaktor wurde auf 20 mm festgelegt.

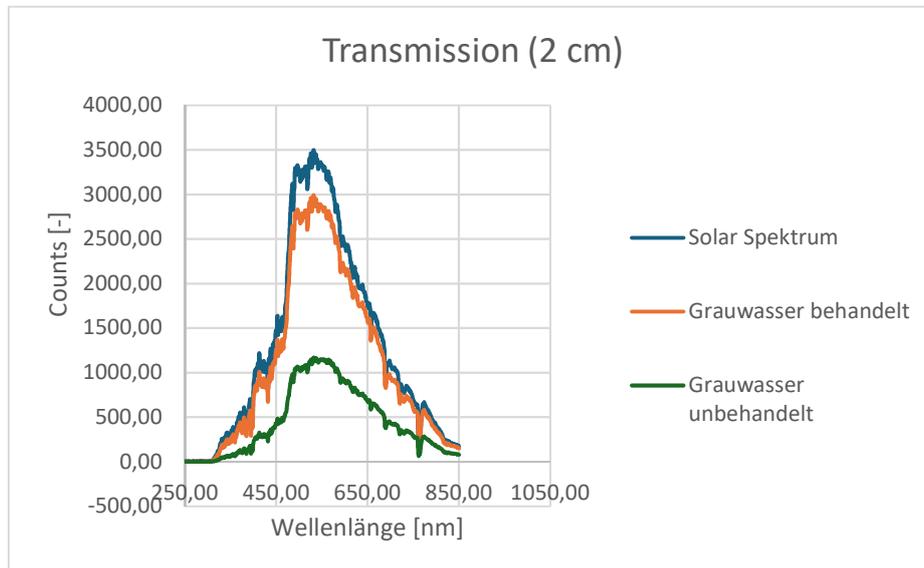


Abbildung 4: Transmission bezogen auf ein solares Spektrum für behandeltes und unbehandeltes Grauwasser

Für die Lichtfalle wurden verschiedene geometrische Formen auf Basis vorhandener Literaturdaten konstruiert (van Dijk et al. 2016; van Dijk et al. 2015). Hierbei wurden insbesondere die Angaben zur Parabel-förmigen Anordnung der Reflektionsflächen übernommen. Es wurden dem folgend verschiedene Formstück konstruiert und via 3D-Druck als Kunststoff-Formteile hergestellt, die in der Abbildung 5 zu sehen sind.

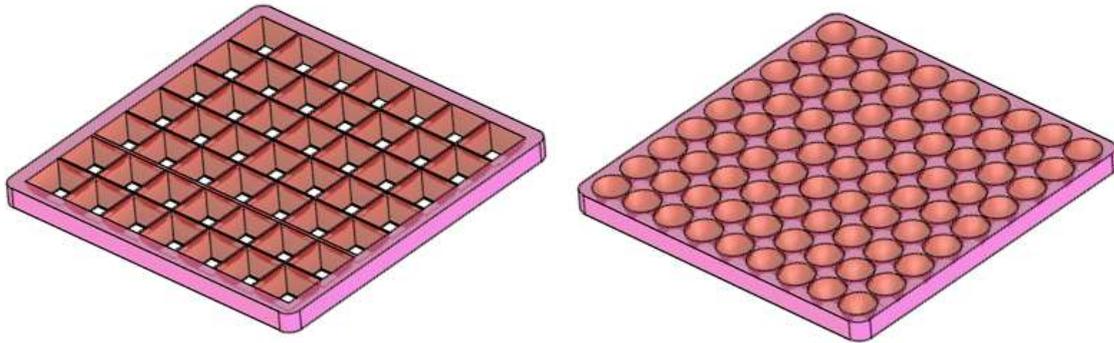


Abbildung 5: Auszug verschiedener Konstruktionen der Lichtfallen-Trägersysteme

Parallel zur Entwicklung der Trägersysteme wurde die Katalysatorbeschichtung entwickelt. Dabei wurde ein auf Ti-Komplex basierendes Sol-Gel entwickelt, das als stabiles Bindemittel für kommerziell erhältliche Ti-Nanopartikel dient. Für die Beschichtung wurde das Dip-Coating-Verfahren gewählt, welches die Aufbringung homogener Schichten auf unterschiedlich geformte Träger ermöglicht. Zu diesem Zweck wurde, der in Abbildung 6 dargestellte Versuchsaufbau konstruiert. In diesem Aufbau kann die Geschwindigkeit des Tauchvorgangs mittels eines Mikrocontrollers gesteuert werden. Als optimales Verfahren wurde eine Auszugsgeschwindigkeit von 0,5 mm/s ermittelt.

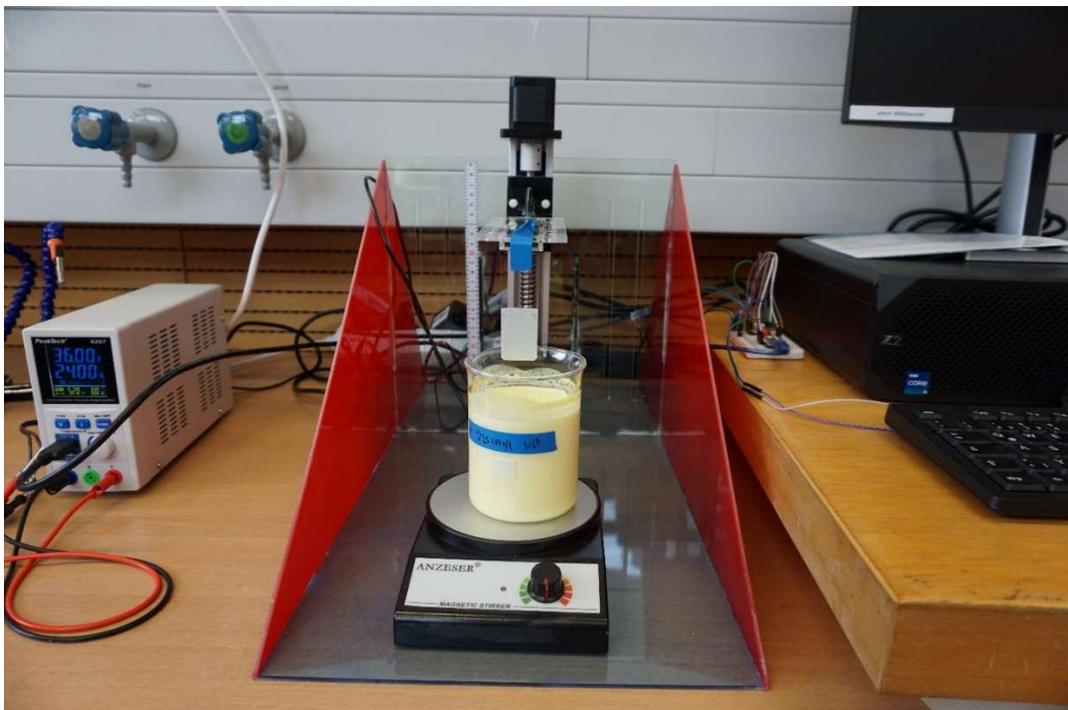


Abbildung 6: Versuchsaufbau zum Dip-Coating von TiO₂ Sol-Gel/Nanopartikel Lösungen

Es wurde mehrere Versuchsreihen zur Optimierung der Katalysatorherstellung durchgeführt. Hierbei wurden die Bestandteile des Sol-Gels (Tetraisopropylorthotitanat (TIPT), Acetylaceton,

Salpetersäure, Propanol), Menge und Art der TiO_2 -Nanopartikel, Parameter des Dip-Coatings und Nachbehandlungsschritte (insb. Trocknung) variiert. Als Trägermaterial wurden Mikroskopie-Objektträger (76*26 mm) beschichtet. Ein Auszug hergestellter Katalysatorproben ist in Abbildung 7 dargestellt.



Abbildung 7: Fotografie hergestellter Katalysator-Teststück und Mikroskopie des Katalysator-Materials

In Summe konnte eine sehr hohe Homogenität und Stabilität der Beschichtung auf Glasoberflächen erreicht werden. Zur Beurteilung der Aktivität entwickelter Katalysatoren wurde der Abbau von Methyleneblau untersucht. Dieser organische Farbstoff ist ein weitverbreiteter Indikator für photokatalytische Aktivität und erlaubt eine einfache und günstige Konzentrationsmessung mittels UV-VIS Spektrometrie. Der hierzu entwickelte Teststand ist in Abbildung 8 dargestellt.

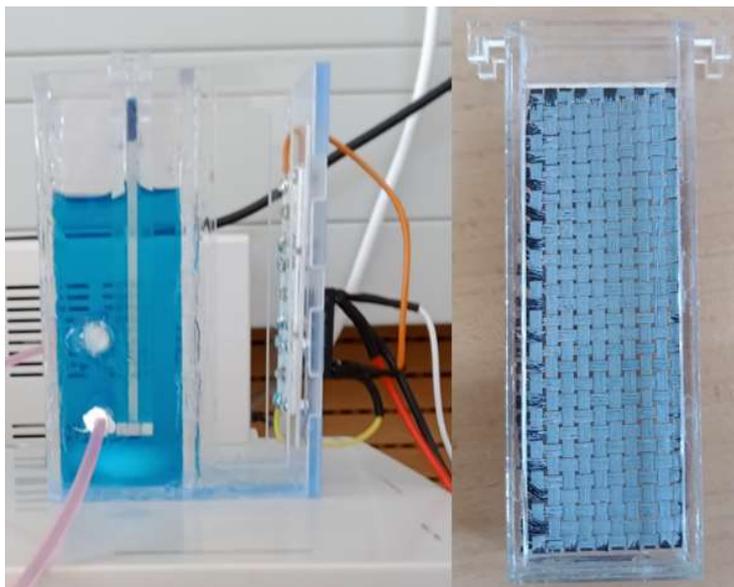


Abbildung 8: Reaktor für Methyleneblau-Oxidation (links); Katalysator Referenzmaterial Lynatox GmbH (rechts)

Es wurde ein großer Einfluss der zudosierten Nanopartikel-Menge auf die erreichbare Abbaugeschwindigkeiten festgestellt. Ein Auszug der experimentellen Daten ist in Abbildung 9 dargestellt. Eine Steigerung der Nanopartikel-Menge bis zu 80 g/l ist hierbei mit einer deutlichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden. Mengen von 80 g/l und 100 g/l zeigen ein ähnliches Abbauverhalten. Hieraus folgend würde eine Dosierungsmenge von 100 g/l in der weiteren Katalysatorherstellung gewählt. Weitere relevante Einflussgrößen waren hier das Verhältnis von TIPT zu Acetylaceton, die Trocknungstemperatur und die Anzahl an Beschichtungs-Wiederholungen.

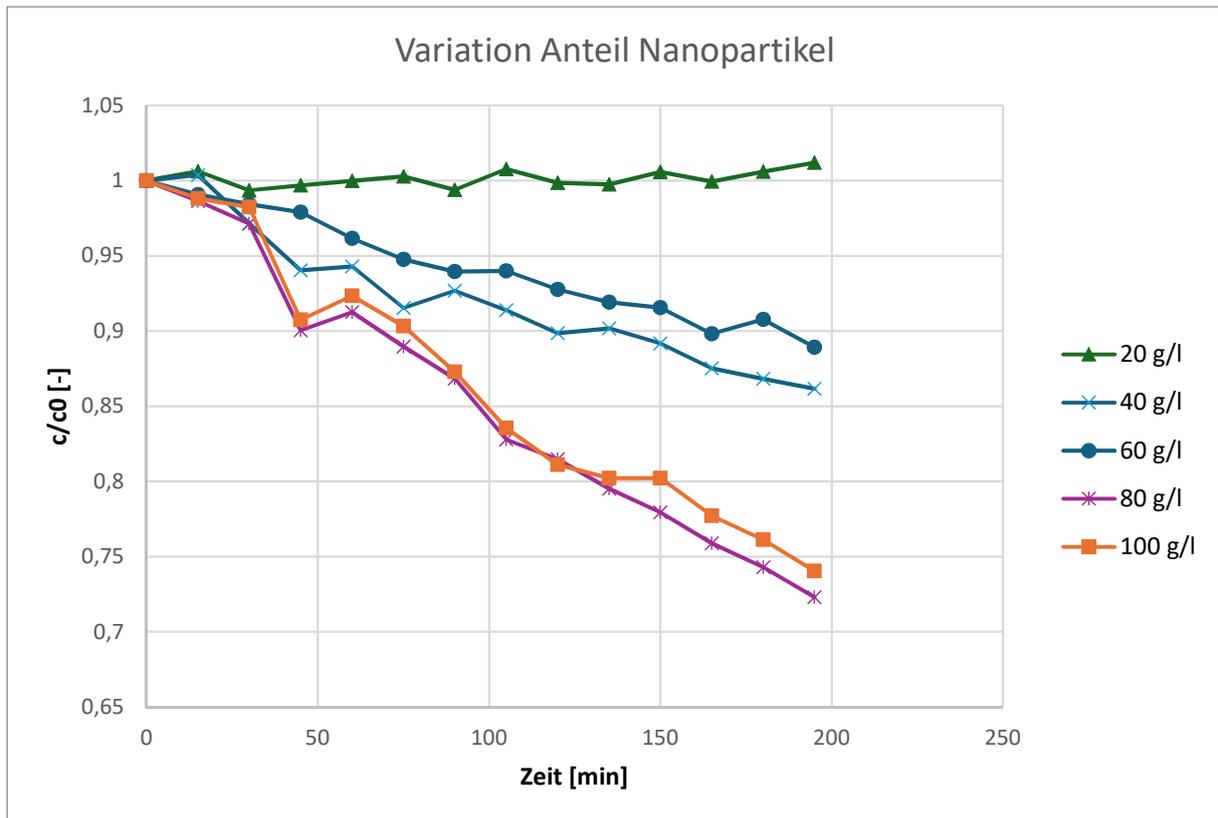


Abbildung 9: relative Konzentrationsabnahme von Methylenblau bei photokatalytischer Behandlung mit Katalysatoren mit variablem Nanopartikel-Gehalt

Nach Abschluss der Entwicklung der grundlegenden Beschichtungsmethode wurde deren Eignung zur Herstellung von photokatalytischen Schichten auf Kunststoffen-Trägern untersucht. Hierbei zeigten sich Defizite in der Haftung der aufgebracht Schichten, bedingt durch die hydrophoben Oberflächen der Kunststoffe. Weiterhin erlaubt die Verwendung von Kunststoffträgern nur nachgeschaltete Trocknungsschritte mit ca. 50 °C. Für diese geringeren Temperaturen (vgl. Optimum Glasträger = 300 °C) waren moderate Abnahmen der photokatalytischen Aktivität messbar. Es wurden Versuche unternommen mittels Plasma-Aktivierung oder der Aufbringung hydrophiler Zwischenschichten (insb. Wasserglas) eine verbesserte Haftbarkeit herzustellen. Aufgrund weiterhin unzureichender Ergebnisse wurde die Entscheidung getroffen mittel Guss-Verfahren alternative Trägermaterialien zu Herstellung der Lichtfallen-Geometrie zu untersuchen. Es wurde eine Negativform der oben beschriebenen Lichtfalle konstruiert und eine Guss-Form aus Silikon mittels 3D-Druck hergestellt.

Die Auswahl untersuchter Materialien für die Lichtfalle folgte vorhandenen Herstellungsmöglichkeiten und der vorgegebenen Herstellungsprozesse (Gießen mittels einer

Silikon-Negativ-Form). Es wurde Gießversuche mit Wasserglas (Kali-Wasser-Glas), Beton und Gips unternommen. Zwei Gießversuche zeigten, dass Wasserglas auf Grund von Spannungsrissen instabil war. Ähnliche Resultate wurden mit Beton erzielt. Die Aushärtezeit des Betons lag bei ca. 24 Stunden. Aufgrund starker Anhaftung ließ sich die Lichtfalle nicht zerstörungsfrei aus der Silikonform entnehmen. Bei weiteren Gießversuchen wurde die Silikonform mit Öl eingesprüht, was das Entfernen der Silikonform deutlich erleichterte. Zusätzlich wurde eine Bewährung in Form von Drähten in das Material eingearbeitet, um die mechanische Belastbarkeit zu erhöhen. Mittels Gips konnten stabile Trägermaterialien mit 24h Aushärtezeit hergestellt werden. Sowohl für Beton als auch für Gips-Trägersysteme konnte jedoch anschließend keine dauerhaft stabile Katalysatorbeschichtung hergestellt werden. In beiden Fälle konnte bei Nachbehandlung mit 100 °C eine mechanisch stabile Schicht aufgetragen werden, welche jedoch bei dauerhaft getauchter Installation nach ca. 2 Tagen ihre Festigkeit verlor. Calzinierungsschritte mit 300 °C konnten diesen Effekt unterbinden, hierbei zerbrach jedoch das Trägermaterial aufgrund thermischer Belastung.

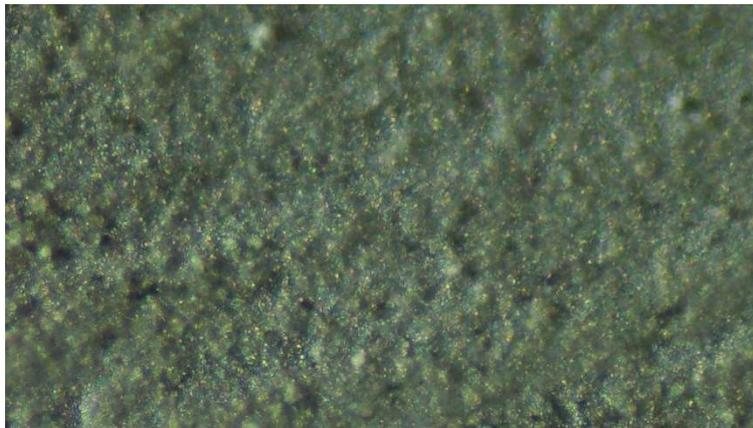


Abbildung 10: Mikroskopaufnahme der TiO₂-Beschichtung am Aluminium-Waben-Gitter (x1000)

Da keine geeigneten Gussmaterialien mit den erforderlichen Eigenschaften für die Lichtfalle gefunden werden konnten, wurde entschieden die Lichtfalle aus Aluminium herzustellen. Hierzu wurde ein kommerzielles Aluminium-Waben-Gitter verwendet. Abbildung 10 zeigt ein mikroskopisches Bild der TiO₂-Beschichtung auf dem Aluminium-Waben-Gitter. Die Oberfläche des Aluminium-Waben-Gitters wurde der Beschichtung folgenden Behandlungen unterzogen:

- Reinigung mit Seifenwasser
- Reinigung mit Methanol
- Oberflächenaktivierung mit Natriumhydroxid

Das beste Ergebnis wurde durch die Oberflächenaktivierung mit NaOH erzielt. Die Beschichtung war so fest, dass sie nur durch starkes mechanisches Kratzen mit einem harten Gegenstand entfernt werden konnte. Das mikroskopische Bild (siehe Abbildung 10) zeigt eine homogene und gleichmäßig verteilte TiO₂-Beschichtung ohne Spannungsrisse oder Abplatzungen. Nach mehreren Testzyklen im Wasserbad unter UV-A-Licht erwies sich die Beschichtung als beständig.

4.4 Vergleich der Lichtfallen anhand der PV-Leistung

Die PV-Leistung des Reaktors hängt maßgeblich von der Menge des einfallenden Lichts ab, das die Lichtfalle durchdringt und direkt auf die PV-Zellen trifft. Zur Bestimmung der Absorptionseigenschaften der unterschiedlichen Lichtfallen wurden unter Laborbedingungen Messungen am Reaktor 3 mit folgenden Konfigurationen durchgeführt:

- ohne Lichtfalle (Reaktor 2)
- mit Aluminium-Waben-Lichtfalle (Reaktor 3)
- mit Gips-Lichtfalle (Reaktor 1)

Die Tests wurden im Labor mittels einer vorentwickelten, konstanten Lichtquelle (Schnabel et al. 2023) durchgeführt. Die Lichtquelle bildet ein LED-Array, der im UV-A-Vis Bereich liegt. Die Leistungsmessungen wurden mittels eines elektronischen Schaltkreises, bestehend aus einem MPPT (Maximal Power Point Tracking) für optimale Spannungsanpassung, einem Verbraucher (Widerstand) für die Bestimmung der Stromstärke und einem Mikrokontroller Board zur Datenerfassung) gemessen und aufgezeichnet. Die Leistungsmessungen wurden ohne Grauwasser durchgeführt.

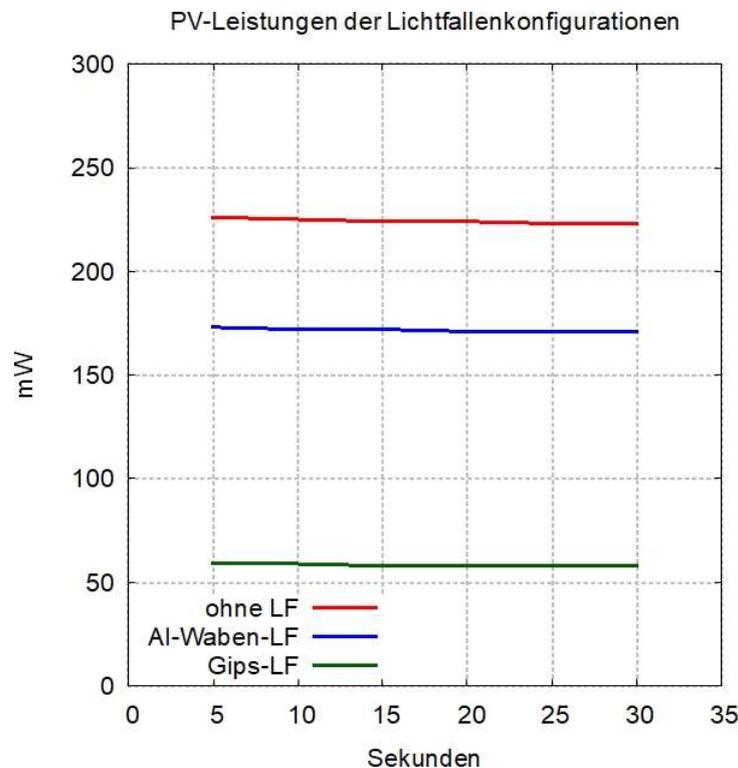


Abbildung 11: PV-Leistungsmessungen mit unterschiedlichen Konfigurationen unter Laborbedingungen

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt die Ergebnisse der PV-Leistungsmessungen. Die PV-Leistung erreichte ohne Lichtfalle mit etwa 224 mW den höchsten Wert. Die gemessene PV-Leistung des Reaktors mit der Aluminium-Waben-Lichtfalle ist um etwa 23 % und des mit der Gips-Lichtfalle um etwa 74 % gesunken. Die Aluminium-Waben-Lichtfalle besteht aus wabenförmigen Strukturen mit einer Breite von 6,5 mm, die aus 0,1 mm dünnem Aluminiumblech gefertigt sind. Bei einem Lichteinfallswinkel von 90° gegenüber dem Reaktor absorbiert die Aluminium-Waben-Lichtfalle weniger Licht als die Gips-Lichtfalle. Die Ergebnisse verdeutlichen die energetischen Vorteile der Aluminium-Waben-Lichtfalle im Vergleich zur Gips-Lichtfalle. In Anbetracht des erfolgreichen Ergebnisses

der TiO₂-Beschichtung erweist sich die Aluminium-Waben-Lichtfalle als ein vielversprechender Grundträger für den Katalysator und für die Reaktorkonfiguration im anstehenden Feldversuch ausgewählt.

4.5 Steuerung und Datenerfassung

Die Elektronikeinheit umfasst zwei Hauptkomponenten: eine Steuereinheit für das LED-Array (Laborlichtquelle), die eine Regelung der Lichtintensität von 0 bis 100 % ermöglicht, und eine Einheit zur Erfassung folgender physikalischer Parameter:

- Leistungsaufnahme des PV-Panels (separat Spannung, Strom und Leistung)
- Temperaturmessungen

Die Durchflussrate sowie die Intervalllänge zwischen den Messzeitpunkten sind flexibel vom Anwender einstellbar. Darüber hinaus verfügt die Elektronikeinheit über die Möglichkeit, Daten lokal auf einer SD-Karte inklusive Zeitstempel zu speichern, was einen autarken Betrieb ohne externen Rechner ermöglicht. Sämtliche Sensor- und Aktoreinheiten sind auf einer Montageplatte installiert und verfügen über die entsprechenden Anschlüsse für die Peripheriegeräte. Alle Komponente wurden mit einem Arduino Nano Board verbunden. Für die Mess-, Steuerungs- und Speicherungsprozesse wurde ein C++ basierendes Programm geschrieben. Spannung, Stromstärke und elektrische Leistung der PV-Zellen wurde mittels INA3221 Sensor und MPPT-Regler in welchen ein direkter Verbraucher integriert war gemessen. Der verwendete MPPT-Regler dient zur dezentralen Stromversorgung sehr kleiner Verbraucher und ist dementsprechend nicht industriellen Regelsystemen in seiner Effizienz vergleichbar. Die Temperaturmessung erfolgte mittel DS18B20 Sensoren. Darüber hinaus wurde ein Spektrometer (Ocean Optics USB650UV) zur Messung solarer Strahlung im Feldversuch eingesetzt. Das in Laboruntersuchungen eingesetzte LED-Array besteht aus 9 UV-A LEDs (CUN66A1B) und 9 kalten weißen LEDs (XPCWHT-L1-0000-00C01).

4.6 Versuchsaufbau

Wie in Abbildung 12 dargestellt, handelt es sich bei dem Versuchsaufbau um einen geschlossenen Kreislauf. Die Probenflüssigkeit (Grauwasser) wird mithilfe einer Peristaltikpumpe mit einem Volumenstrom von etwa 0,2 l/min durch den hermetisch abgedichteten Reaktor zirkuliert. Zur Sicherstellung einer homogenen Verteilung des Grauwassers im Ausgleichsbehälter wurde dieser mit einem Magnetrührsystem ausgestattet. Die Probenentnahme kann direkt aus dem Ausgleichsbehälter mithilfe einer Spritze erfolgen. Für die Experimente im Labor wurde eine künstliche Lichtquelle gemäß (Schnabel et al. 2023) eingesetzt.

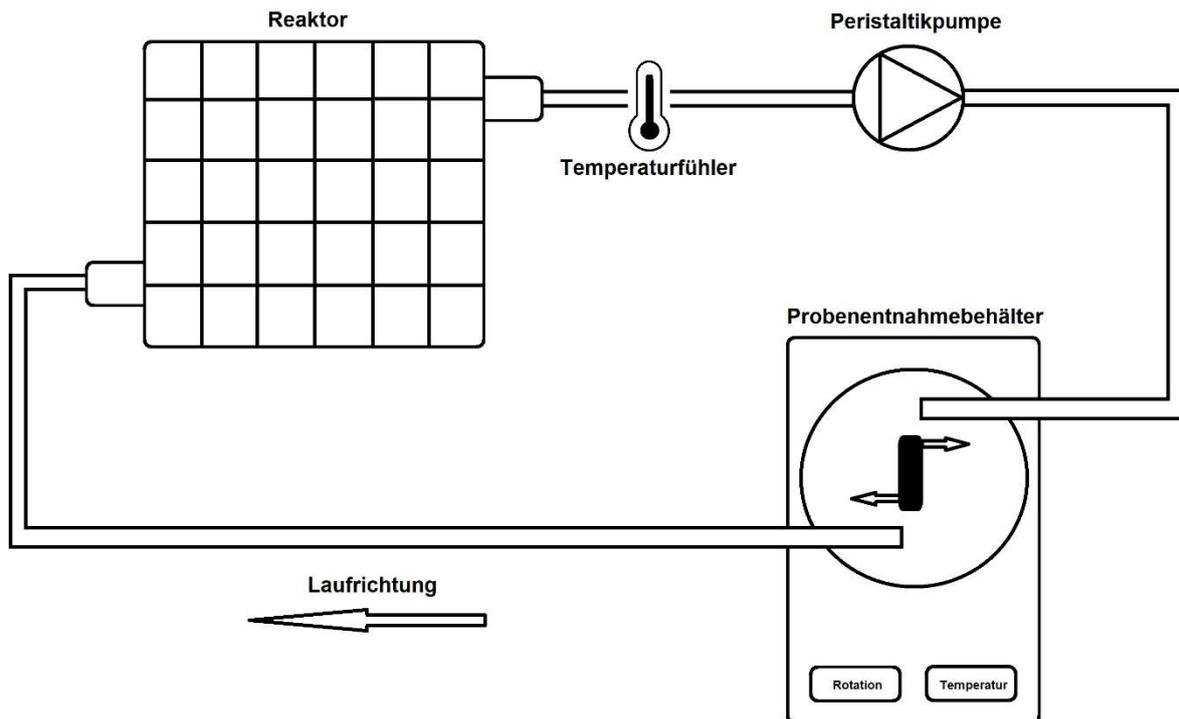


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Die Gesamtmenge des Grauwassers wurde auf einen Liter festgelegt. Bei dem eingestellten Volumenstrom von 0,2 l/min benötigt die Flüssigkeit somit 5 Minuten, um den Reaktor vollständig zu durchlaufen (Annahme eines Plug-Flow Verhaltens der Reaktionszelle). Für die spätere Analyse ist die Kontinuität bzw. Stetigkeit der Abbaukurve von entscheidender Bedeutung, um die Halbwertszeit präzise berechnen zu können. Es muss sichergestellt werden, dass die Zeitspanne zwischen den Probeentnahmen ausreichend für eine homogene Probenverteilung im gesamten System ist. Diesbezüglich wurde die Zeitspanne auf 20 Minuten angesetzt.

Um die Temperatur des Grauwassers zu überwachen, wurde ein Temperaturfühler (DS18B20) am Auslass des Reaktors installiert. Dieser Sensor liefert wichtige Informationen über die thermischen Eigenschaften und das Temperaturverhalten des Systems. Darüber hinaus ermöglicht der Temperatursensor eine Bewertung des Potenzials der im System aufgenommenen Sonnenwärme, beispielsweise für die Vorwärmung von Brauchwasser als synergetischer Effekt.

4.7 Grauwasservorbereitung

4.7.1 Leitungswasser - Medikamentenmix

Zur Untersuchung des Abbauverhaltens von Medikamenten im beschriebenen Reaktor wurde ein Medikamentenmix, bestehend aus Ketoprofen, Naproxen, Diclofenac und Ibuprofen, in einer Konzentration von etwa 10 mg/l in Leitungswasser gelöst und für 2 Stunden einer photokatalytischen Behandlung unter Laborbedingungen unterzogen. Während des Experiments wurden das Intervall der Probennahme sowie der Volumenstrom der Peristaltikpumpe überwacht. Abbildung 13 zeigt, dass bei allen untersuchten Medikamenten ein photokatalytischer Abbau stattfindet. Die Halbwertszeiten von Naproxen und Ibuprofen lagen jedoch außerhalb der gewählten Versuchslaufzeit von 2 Stunden. Daher wird die Versuchslaufzeit bei den kommenden Experimenten auf 4 Stunden verlängert. An den einzelnen Messpunkten ist ein kontinuierlicher Abbau der Medikamente zu beobachten, welcher übereinstimmend mit Literaturdaten einer Kinetik erster Ordnung folgt.

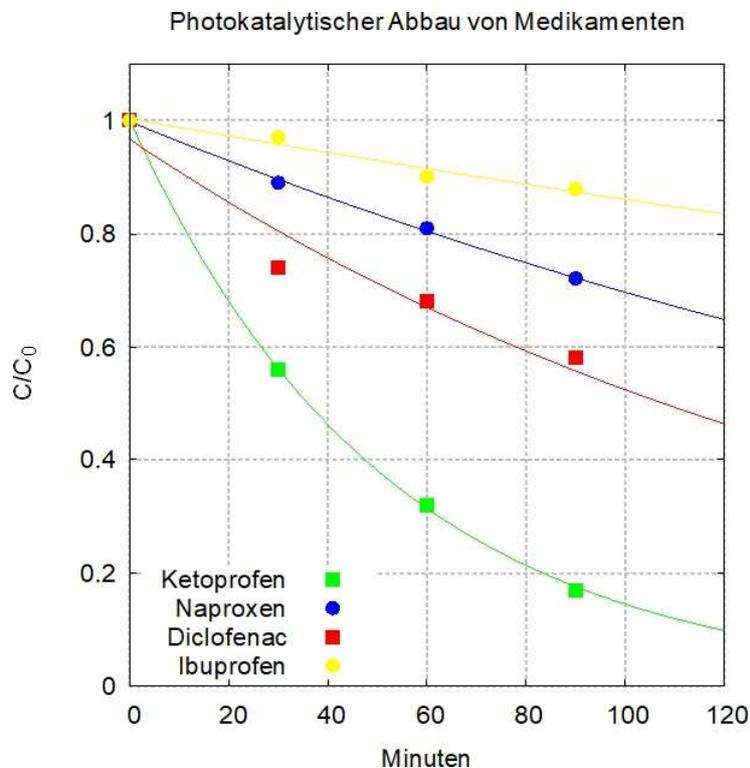


Abbildung 13: Photokatalytische Abbau von Medikamenten unter Laborbedingungen, Reaktor mit Gips-Lichtfalle

4.7.2 Grauwasser - Salben

Die durchschnittliche Duschwassermenge wurde mit ca. 60 Liter angenommen. Um den Medikamenteneintrag in das Grauwasser so realistisch wie möglich zu gestalten, wurde entschieden, Schmerzsalben mit den üblichen Wirkstoffe Ibuprofen und Diclofenac zu verwenden. Das Grauwasser wurde unter realen Bedingungen, beim Duschen in der Badewanne gesammelt und in einem geschlossenen Kanister (Inhalt ca. 5 Liter) für den Feldversuch bereitgestellt.

Als Medikamentenzusatz zum Grauwasser wurden folgende Salben verwendet:

- „doc Ibuprofen Schmerzgel“ (1g Gel enthält 50 mg Ibuprofen)
- „Diclox forte“ (1 g Gel enthält 23,2 mg Diclofenac-N_Ethylethanamin)

Nach Angaben der Verpackungsbeilagen beträgt die empfohlene Menge der jeweiligen Salben, die auf die Haut aufgetragen werden, etwa 5 g. Es wird davon ausgegangen, dass etwa die Hälfte dieser Menge (2,5 g) während des Duschvorgangs ins Abwasser gelangt. Für den Feldversuch wird eine Grauwassermenge von etwa einem Liter benötigt.

Umrechnung des jeweiligen Wirkstoffs in mg/l

- 2,5 g doc Ibuprofen Schmerzgel: $(125 \text{ mg}) / (60 \text{ l}) \approx 2,08 \text{ mg/l}$ Ibuprofen
- 2,5 g Diclox forte: $(58 \text{ mg}) / (60 \text{ l}) \approx 0,97 \text{ mg/l}$ Diclofenac

Ein Liter des hergestellten Grauwassers enthält demnach etwa 1 mg Diclofenac und etwa 2 mg Ibuprofen. Bei der Herstellung der Lösung wurde beobachtet, dass sich die Ibuprofensalbe im Vergleich zur Diclofenac-Salbe schwerer lösbar ist.

4.7.3 Funktionstest des Reaktors mit Aluminium-Waben-Gitter

4.7.3.1 Medikamentenabbau unter unterschiedlichen Lichtquellen

Bei diesem Test wurde untersucht, inwieweit sich die ausgestrahlte Lichtleistung auf die Abbaukinetik auswirkt. Hierbei wurde der Abbau von Diclofenac in destilliertem Wasser unter reiner UV-A Bestrahlung also auch mittels realem Sonnenlicht untersucht. Abbildung 14 zeigt den Abbau von Diclofenac unter Verwendung unterschiedlicher Lichtquellen. Bei beiden Lichtquellen ist ein Abbau von Diclofenac feststellbar, wobei sich die Abbaugeschwindigkeit deutlich unterscheidet. Die Halbwertszeit von Diclofenac unter Sonnenlicht beträgt etwa 40 Minuten und liegt damit deutlich unter der Halbwertszeit der LED-Bestrahlung (ca. 4 W/m²), welche ca. 120 Minuten beträgt.

Vergleich des Medikamentenabbaus anhand der Lichtquelle

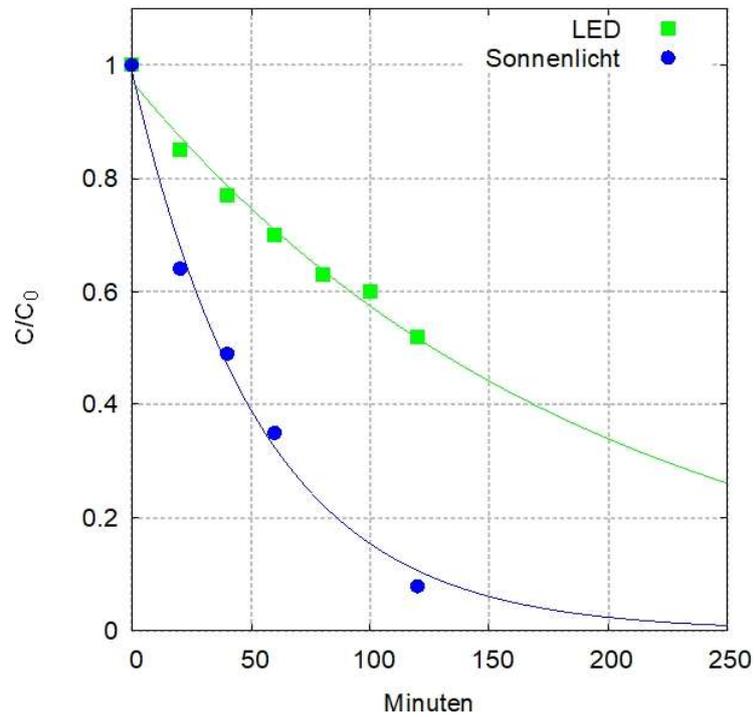


Abbildung 14: Abbau von Diclofenac aus destilliertem Wasser mit unterschiedlichen Lichtquellen

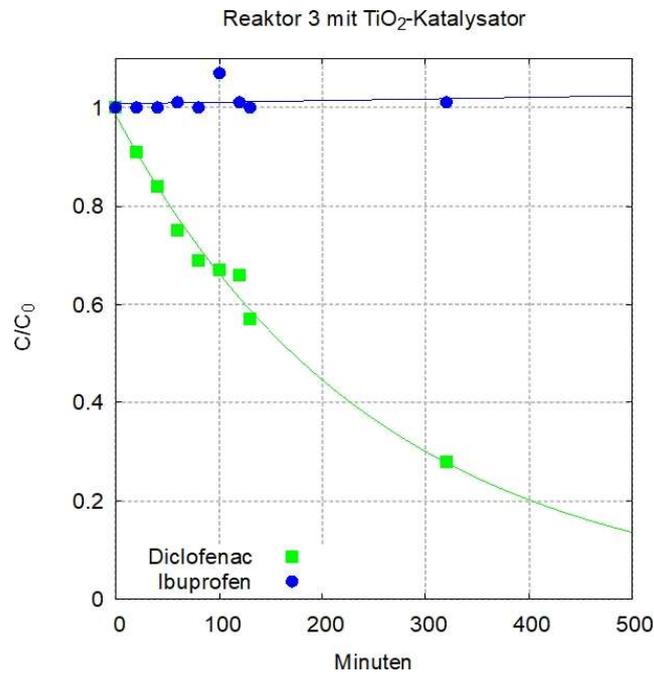


Abbildung 15: Abbau von Medikamenten aus Grauwasser im Vorversuch

In einem weiteren Vorversuch wurde der Abbau von Diclofenac und Ibuprofen in Grauwasser unter solarer Einstrahlung untersucht. Wie in Abbildung 15 dargestellt, wird Diclofenac mit einer Halbwertszeit von etwa 160 Minuten abgebaut. Im Gegensatz dazu konnte beim Ibuprofen kein Abbau festgestellt werden, wohingegen Abbildung 13 ein schwacher, aber dennoch erkennbarer Abbau beobachtet wurde. Es wird vermutet, dass organische Stoffe im

Grauwasser den Abbau von Ibuprofen behindern. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Abbaugeschwindigkeit von Diclofenac im destillierten Wasser gegenüber Grauwasser deutlich erhöht ist. Dieses Verhalten ist auf die Langmuir-Hinshelwood Kinetik photokatalytischer Reaktionen zurückzuführen. Auftretende Abbau-Geschwindigkeiten werden wesentlich durch die Konzentration des betrachteten Stoffes sowie dessen Adsorptionskonkurrenz zu allen gelösten Verbindungen bedingt. Die Adsorptionsaffinität individueller Verbindungen wird wiederum wesentlich durch Molekülladung und Oberflächenladung des Katalysators bestimmt, welche üblicherweise beide ein pH-Wert abhängiges Verhalten zeigen. In Summe beeinflussen sich, somit enthalten Mikroschadstoffe in ihrer Abbaugeschwindigkeit gegenseitig und werden sehr dominant durch in (unbehandeltem) Grauwasser enthaltene Makrobelastungen beeinflusst.

4.8 Durchführung des Feldversuchs

Wie in Abbildung 16 dargestellt, wurden im Feldversuch insgesamt drei identische Reaktoren parallel betrieben. Reaktor 1 und Reaktor 3 entsprechen dem im Abschnitt 4.6 beschriebenen Schema und enthalten das vorbereitete Grauwasser. In der Mitte befindet sich Reaktor 2, der zur Messung des maximalen möglichen Energieertrags des PV-Panels eingesetzt wurde. Reaktor 3, rechts in der Abbildung, ist mit einem TiO_2 -beschichteten Aluminium-Wabenkatalysator ausgestattet. Alle drei Reaktoren wurden mit separaten Datenerfassungssystemen zur PV-Leistungsmessung versehen.

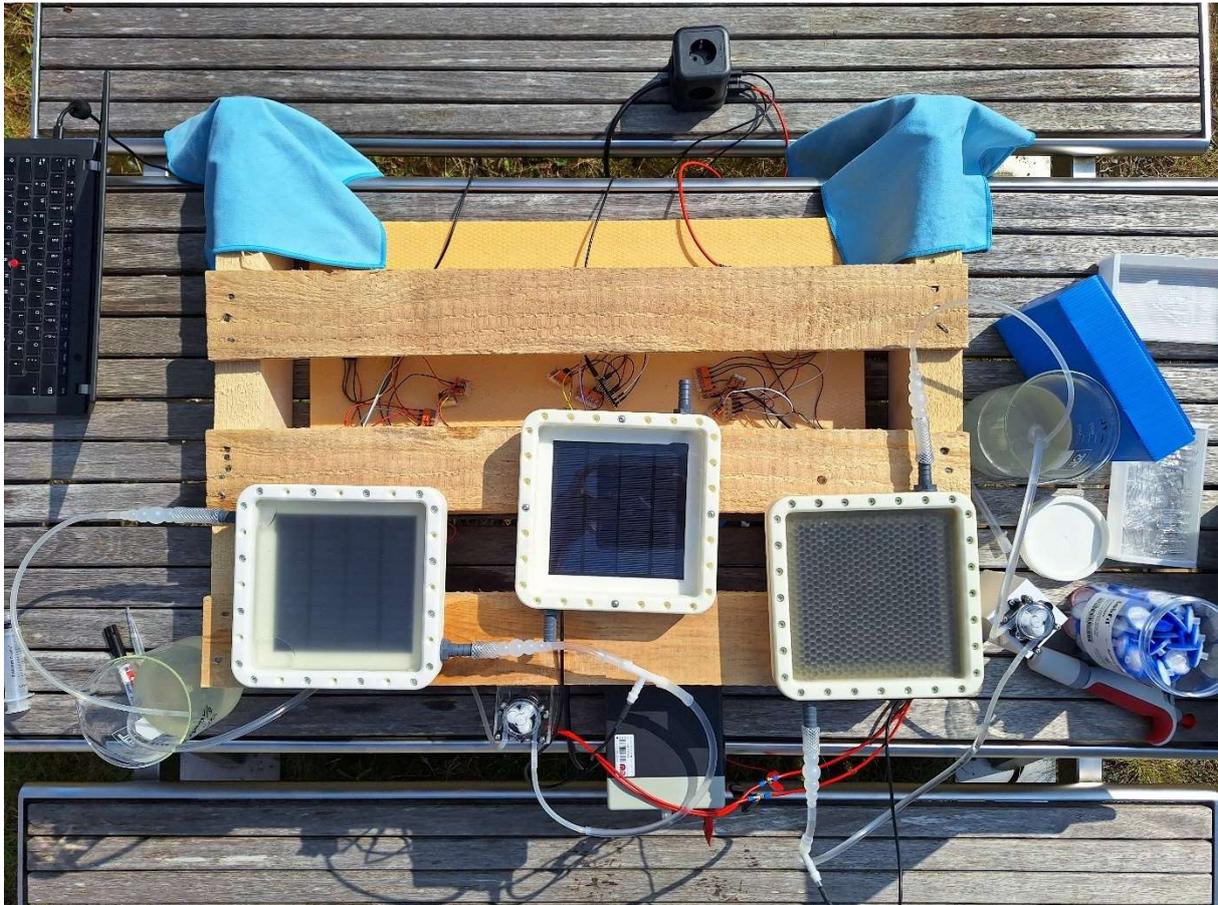


Abbildung 16: Darstellung der Reaktoren aus dem Feldversuch

Der Feldversuch wurde am 28.06.2024 auf dem Gelände der Hochschule Hof in dem Zeitraum zwischen ca. 9:00 und 18:00 durchgeführt. Das Wetter war teils sonnig, teils wolkig mit zweimaligen ca. 30 minütigen Regenschauern. Um den Bezug zwischen der wellenabhängigen Strahlenleistung und der Reaktionskinetik zu untersuchen, wurden u. a. die Sonnenspektren mittels eines Spektrometers aufgenommen. Bei der Versuchsdauer von ca. 8 Stunden wurden für die chemische und biologische Untersuchungen jeweils 48 Proben entnommen.

4.9 Ergebnisse

4.9.1 Probenvorbereitung und Analyse

Die Proben aus den Vorversuchen sowie aus dem Feldversuch wurden in 20-minütigen Intervallen entnommen. Zur Analyse mittels HPLC und GC-MS erfolgte zunächst eine Feststofffiltration der Proben mit einem Filter mit 0.22- μ m Porenweite. Die Proben wurden mittels HPLC und GC-MS hinsichtlich Diclofenac- und Ibuprofen-Konzentration untersucht.

Im Vorfeld wurden durch Kalibration eigens hergestellter Medikamentenstandards die Retentionszeiten der einzelnen Medikamente bestimmt und eine entsprechende Matrix erstellt. Der Fokus dieser Untersuchung lag auf den Wirkstoffen Diclofenac und Ibuprofen. Die Peakfläche der gemessenen Signale diente als Maß für den Abbau der jeweiligen Medikamente. Alle Peakflächen wurden normiert, wobei die Nullprobe als Referenz mit einem Ausgangswert von 1 berechnet wurde.

4.9.2 Keimzahlbestimmung

Um die biologische Aktivität der Proben zu bestimmen, wurden Keimzahlbestimmungen durchgeführt. Dabei wurde etwa 1 ml Probe auf einen Nährboden (Neogen Petrifilm REF: 6478) aufgetragen und diese bei einer Temperatur von 36 ° Celsius im Trockenofen für ca. 24 Stunden kultiviert. Anschließend wurden die Proben eingescannt und mittels eines Bildverarbeitungsprogramm (NICE_1.4_Essential) die Keimzahl durch die Koloniezahl bestimmt.

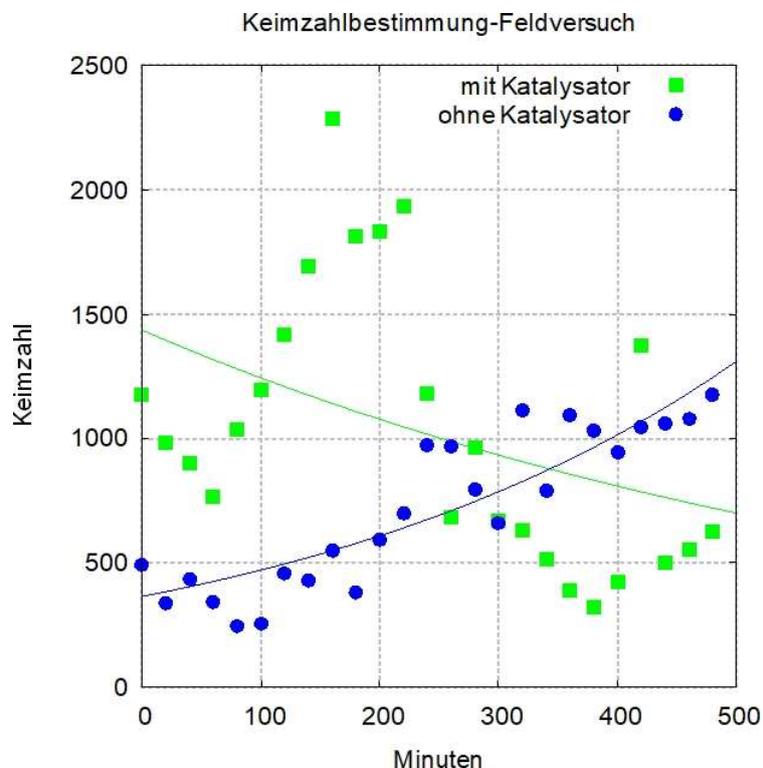


Abbildung 17: Keimzahlbestimmung der Proben aus dem Feldversuch

Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse der Keimzahlbestimmung aus dem Feldversuch. Es ist zusehen, dass die Keimzahl des Reaktors mit Katalysator am Anfang bis zu einer Zeit von 60 Minuten ca. um 35 % (Keimzahl₆₀ = 765) gegenüber dem Anfangswert (Keimzahl₀ = 1177) abnimmt. Weiterhin steigt die Keimzahl ab dem Messpunkt bei 60 Minuten (Keimzahl₆₀ = 765) bis zu dem bei 220 Minuten (Keimzahl₂₂₀ = 1930) um ca. 150 % an. Ab dem Messpunkt bei 220 Minuten findet wiederum eine Abnahme der Keimzahl bis zu dem Messpunkt bei 380 Minuten (Keimzahl₃₈₀ = 325) statt. Ab 380 Minuten bis zum Ende des Feldversuchs bei 480 Minuten (Keimzahl₄₈₀ = 627) ist ein Anstieg von ca. 92 % zu erkennen. Die abwechselnde Zunahme und Abnahme der Keimzahl während des Versuchslaufs kann nicht eindeutig erklärt werden. Allerdings zeigt die Trendlinie global gesehen eine Abnahme der Keimzahl um ca. 53 % (Keimzahl₀ = 1177, Keimzahl₄₈₀ = 627). Die Messwerte aus dem Reaktor 1 ohne Katalysator zeigen Schwankungen der Keimzahlen, die jedoch nicht so stark ausfallen wie beim Reaktor 3 mit Katalysator. Über den gesamten Versuchslauf findet eine Zunahme der Keimzahl (Keimzahl₀ = 493, Keimzahl₄₈₀ = 1175) um ca. 138 % statt. Allgemein kann hier die Aussage getroffen werden, dass bei diesem Versuch der Reaktor 3 mit Katalysator die Bioaktivität eher reduziert und der Reaktor 1 ohne Katalysator erhöht.

4.9.3 Analyse mittels HP-LC

Abbildung 18 illustriert deutlich den exponentiellen Abbau von Diclofenac mit einer Halbwertszeit von etwa 100 Minuten. Nach einer Reaktionszeit von 360 Minuten (6 Stunden) beträgt der Abbau von Diclofenac über 80 Prozent. Im Gegensatz dazu zeigt Ibuprofen während der gesamten Versuchsdauer keinen Abbau. Mit Ausnahme eines Meßfehlers bei 120 Minuten, folgen alle Messwerte einer geraden Linie. Die leicht positive Tendenz am Ende des Versuchs, die auf eine Zunahme der Ibuprofen-Konzentration hindeutet, könnte auf die Mischbarkeit der Salbe mit dem Grauwasser zurückzuführen sein.

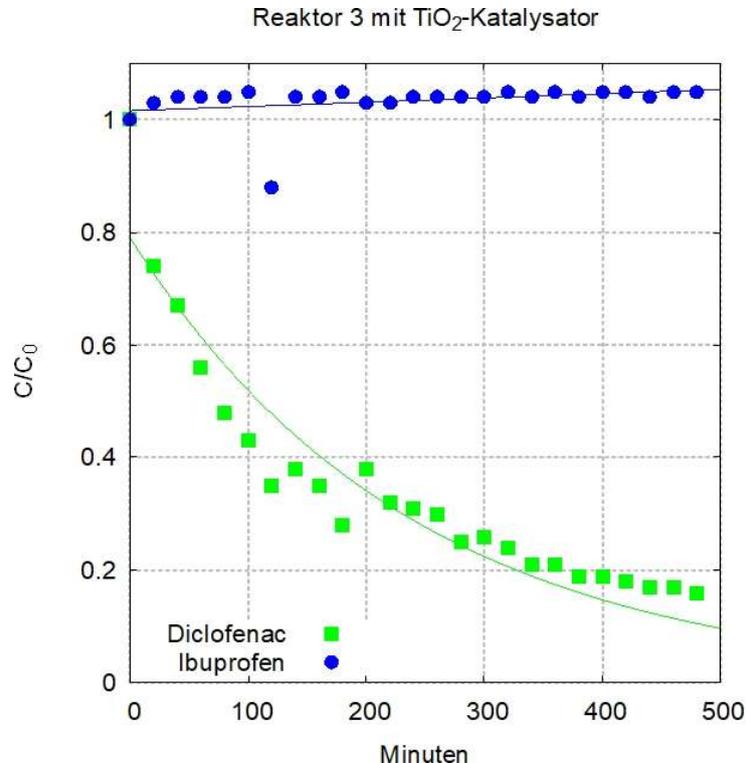


Abbildung 18: Medikamentenabbau im Grauwasser, Feldversuch

Ein Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 15 mit denen aus Abbildung 18 zeigt, dass die Halbwertszeiten von Diclofenac unterschiedlich ausfallen. Dieser Umstand lässt sich auf die verschiedenen Versuchstage zurückführen, an denen unterschiedliche Wetterbedingungen herrschten. Zudem wurden die Experimente zu unterschiedlichen Tageszeiten durchgeführt, wodurch auch die Intensität der Sonneneinstrahlung aufgrund des Sonnenstands variierte.

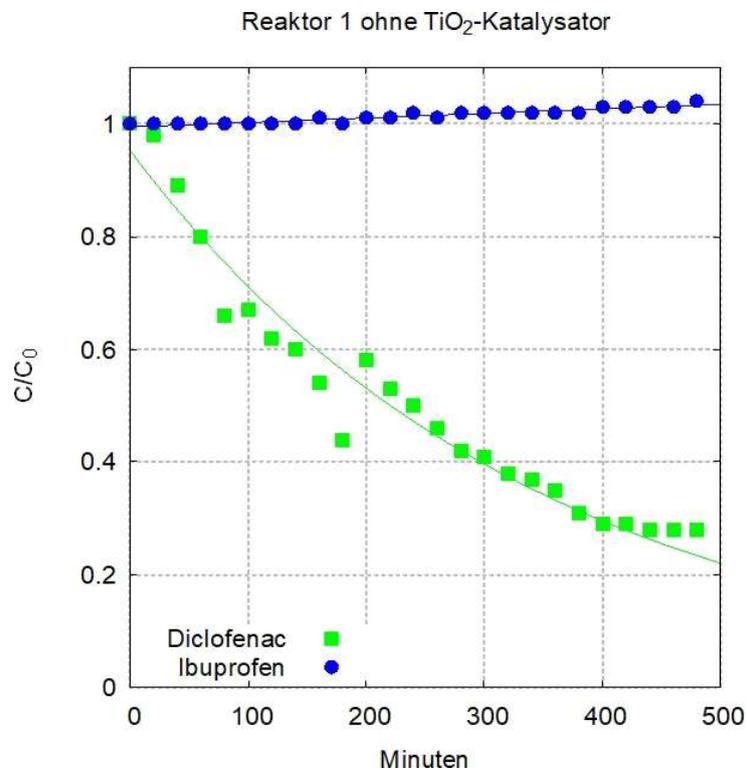


Abbildung 19: Medikamentenabbau im Grauwasser, Feldversuch

Die **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**: zeigt die Ergebnisse aus dem Reaktor 1, der im Gegensatz zum Reaktor 3 ohne Katalysator ausgestattet war. Bei diesem Reaktor wurde Diclofenac um ca. 70 % reduziert. Mit einer Halbwertszeit von ca. 250 Minuten verläuft die Abbaureaktion deutlich langsamer als im Reaktor 3 mit Katalysator. Keine Veränderungen zeigten sich beim Abbau von Ibuprofen. Ähnlich dem Abbauverhalten von Reaktor 3 bleibt die Konzentration von Ibuprofen während der gesamten Versuchslaufzeit konstant mit leichter Konzentrationsanhebung. Ab 400 Minuten bleibt die Abbaukinetik bei Diclofenac konstant (in der Abbildung 19 bilden die letzten 5 Messpunkte ein Plateau), was auf die Sonnenlichtintensitätsabnahme zum Abend zurückgeführt werden kann.

4.9.4 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) dient als Maß für die Gesamtmenge an organischen Verbindungen, welche im Grauwasser enthalten sind. Somit erlaubt dieser Aussagen über auftretenden Limitationen des photokatalytischen Abbaus betrachteter Mikroschadstoffe. Weiterhin stellt die Elimination enthaltenen CSBs eine grundsätzliche Reinigungsanforderung an aufbereitetes Grauwasser dar. Laut DWA-M 277 sollte Grauwasser, welches zu Toilettenspülung, Bewässerung oder Textilwäsche einen biochemischen Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen (BSB_5) aufweisen. Dies bedingt CSB-Konzentrationen von ca. 5-20 mg/l (abhängig vom Anteil biologisch inerter Verbindungen). Die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der CSB-Konzentrationen während photokatalytischer Behandlung erlaubt eine Aussage, inwiefern diese Behandlung einen Beitrag zur Erreichung der Zielwerte leisten kann.

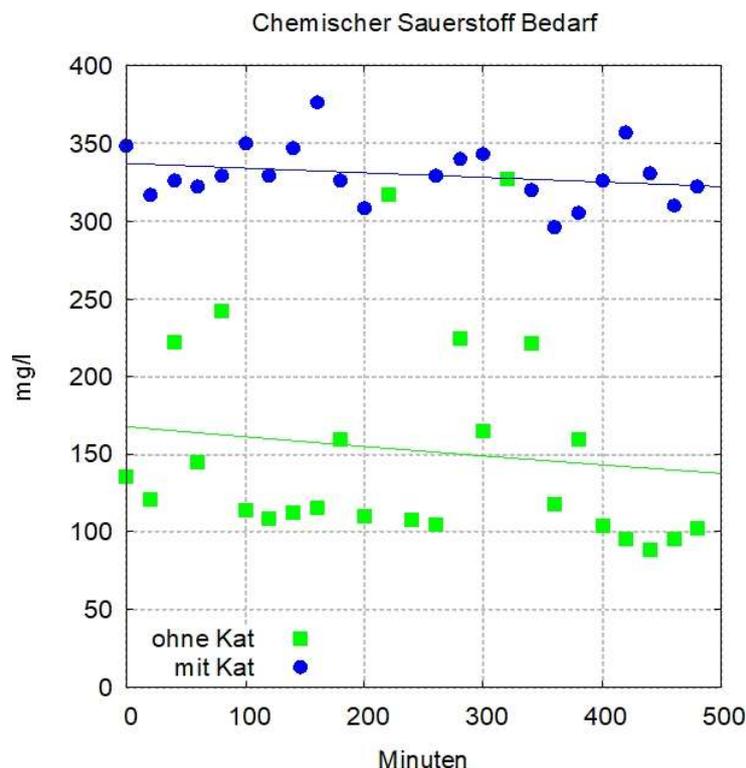


Abbildung 20: Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs, Feldversuch

Abbildung 20 zeigt Schwankungen der initialen CSB-Konzentration in den untersuchten Reaktoren, welche auf die Probleme in der Homogenisierung des Substrates hindeuten. Im Reaktor ohne Katalysator wurden CSB-Werte von ca. 140 mg/l gemessen. Im Reaktor mit Katalysator initiale Werte von ca. 340 mg/l. Beide Werte liegen in einem für Grauwasser (aus der Dusche) üblichen Bereich (80-200 mg/l laut DWA-M 277). Grundsätzlich treten in beiden Reaktoren hohe Schwankungen der Messwerte auf. Ebenso ist für beide Reaktoren und abnehmende Tendenz der Messwerte erkennbar. Für die photokatalytische Behandlung kann eine Abnahme von ca. 20 mg/l abgeschätzt werden. Es wird somit deutlich, dass die solare Photokatalyse nicht zur Behandlung von organischen Matrixverbindungen geeignet ist, sondern es einer biologischen Vorstufe zur Entfernung dieser Bedarf.

4.9.5 Temperaturmessung

Abbildung 22 zeigt, dass die Temperaturverläufe von Reaktor 1 und Reaktor 3 bis auf geringe Abweichungen von etwa 1 °C während der gesamten Messung nahezu identisch sind. Beide Reaktoren bewegen sich bei einer Außentemperatur von etwa 27 °C innerhalb eines Temperaturbereichs zwischen 27 °C und 37 °C. Die Ausgangstemperatur entsprach dabei der Umgebungslufttemperatur von 27 °C und stieg innerhalb einer Stunde auf ca. 37 °C an. Während des Versuchs wurden Temperaturschwankungen von etwa 10 °C beobachtet, die auf die Bildung von Wolken zurückzuführen sind. Grundsätzliche Rückschlüsse auf solarthermische Zugewinne werden hier durch den nicht-isolierten Aufbau erschwert, durch welchen ein sehr rapider Temperaturengleich mit der Umgebung auftritt.

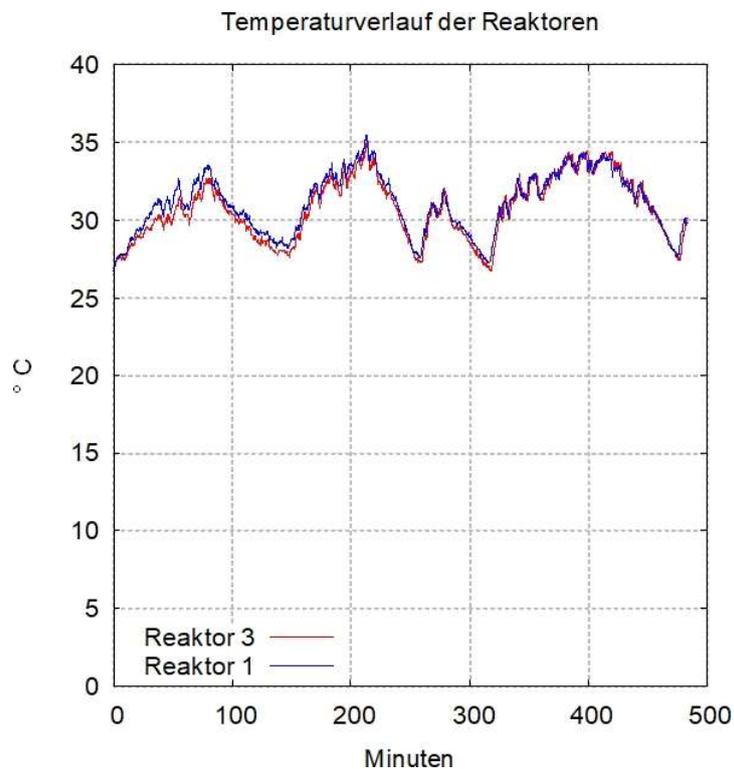


Abbildung 21: Temperaturmessung der Reaktoren aus Feldversuch

4.9.6 Sonnenspektrum

Die Sonnenspektren wurden während des Feldversuchs mit einem Spektrometer (Ocean Optics USB650UV) in dem Zeitraum zwischen 9:57 und 17:37 Uhr aufgenommen. Dabei wurde innerhalb eines Intervalls von 20 Minuten der Mittelwert bestimmt und alle 20 Minuten ein Spektrum aufgenommen. Abbildung 22 zeigt übersichtshalber nur 2 von den 24 aufgenommenen Sonnenspektren. Aus den 24 Spektren wurden die mit der maximalen und der minimalen Intensität ausgewählt. Die Zeit zwischen den beiden Sonnenspektren beträgt ca. 40 Minuten. In dieser Zeitspanne dürften die Intensitätsunterschiede der Sonne, die u. a. durch den variierenden Sonnenstand auftreten als minimal betrachtet werden.

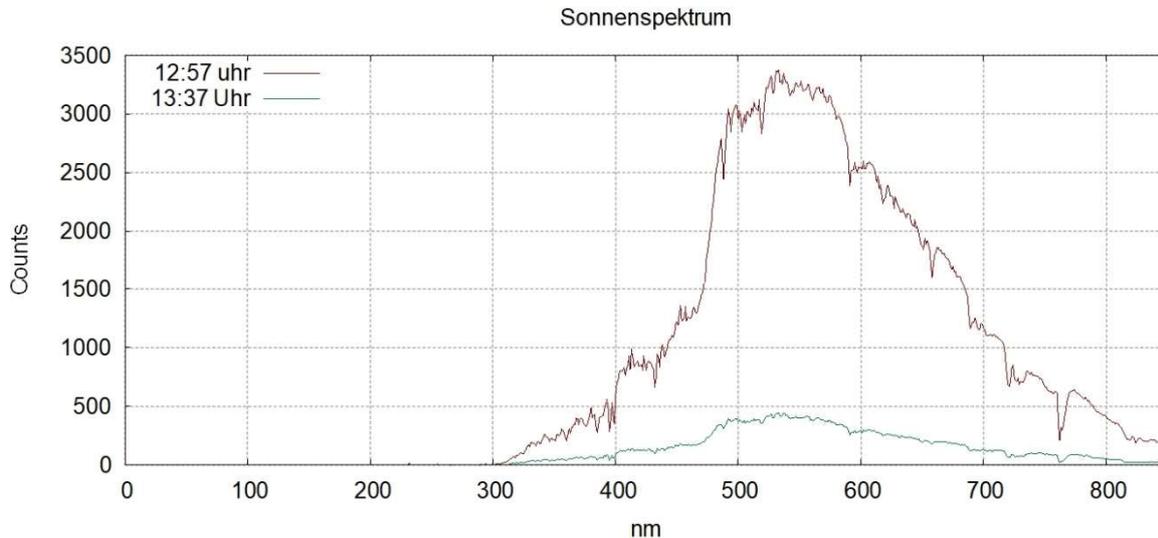


Abbildung 22: Sonnenspektren aus dem Feldversuch, Standort Hochschule Hof am 28.06.2024

Wie die Abbildung 22 zeigt, kann eine deutliche Intensitätsabnahme des Spektrums (13:37 Uhr) festgestellt werden. Die Differenz der Intensitäten beträgt ca. 88 %. Wie im Abschnitt 0 beschrieben, blieb im Feldversuch die Abbaukinetik bei abnehmender Sonnenlichtintensität nahezu konstant. Folglich müssten die Abbauwerte von Diclofenac an den Messpunkten bei 200 und 220 Minuten in der Abbildung 19 auf einer Geraden liegen, was aber nicht der Fall ist. Das bedeutet, dass eine 88 % Intensitätsabnahme der Sonnenstrahlung keinen bedeutenden Einfluss auf die Abbaukinetik des Reaktors aufweist.

4.9.7 PV-Leistungsmessung

Da der Ertrag der von den PV-Paneelen erzeugten Energie vom Photonenfluss abhängig ist, welcher wiederum durch die Form der Lichtfalle beeinflusst wird, wurde diese Abhängigkeit in einem Parallelversuch mit drei Reaktoren untersucht. Zu diesem Zweck wurden alle Reaktoren auf ihrer Unterseite mit einem PV-Panel und entsprechender Messelektronik ausgestattet. Auch die Temperatur der PV-Paneele beeinflusst maßgeblich die Effizienz des Energieertrags. (Dubey et al. 2013)

In Vorversuchen unter Laborbedingungen mit künstlicher Lichtquelle zeigte sich, dass die Kühlung der PV-Panel-Oberflächen mittels Wasser die Effizienz und Konstanz der Leistung positiv beeinflusste. Bei Reaktoren ohne Kühlung nahm die elektrische Leistung hingegen stark ab. Wie jedoch in Abbildung 24 anhand der grünen Linie ersichtlich, trat dieser Effekt unter realen Bedingungen im Feldversuch nicht auf.

Es wurde erwartet, dass Reaktor 3 (Grauwasser mit Katalysator) aufgrund der zusätzlichen Lichtabsorption durch den Katalysator eine geringere Leistung als Reaktor 1 (Grauwasser ohne Katalysator) aufweisen würde. Allerdings zeigt die rote Linie, dass die Leistung von Reaktor 3 in der Zeitspanne zwischen 70 und 340 Minuten über der von Reaktor 1 (blaue Linie) liegt. Da die Messelektronik zuvor so kalibriert wurde, dass alle PV-Paneele im parallelen Betrieb unter Tageslicht gleiche Leistungen erbrachten, kann dieses Verhalten nicht vollständig erklärt werden. Der Anstieg der Leistung von 0 bis 70 Minuten sowie der Abfall von 340 bis 400 Minuten lassen sich jedoch durch die Veränderung des Sonnenstands erklären.

Aufgrund der Bauhöhe der Aluminium-Waben-Lichtfalle von ca. 10 mm und einer Wabenbreite von 6,5 mm erreicht ab einem bestimmten Sonnenstand weniger Licht das PV-Panel.

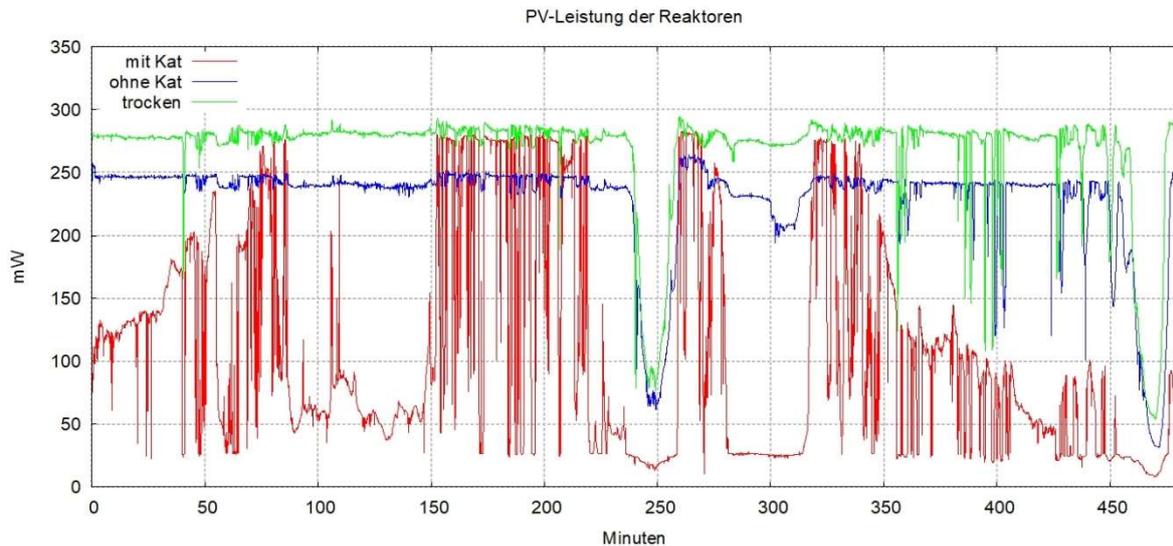


Abbildung 23: PV-Leistungsmessung der 3 Reaktoren im Feldversuch

Darüber hinaus zeigt die rote Linie starke Leistungsschwankungen, die bei den anderen Reaktoren nicht auftreten. Trotz wiederholter Versuche, Reaktor 3 (mit Katalysator) abzudichten, entstand nach dem Öffnen des Reaktors – um die TiO_2 -Beschichtung an der Lichtfalle zu untersuchen – ein neues Leck, das zur Bildung von Luftblasen im Grauwasser führte, die den Lichtdurchgang beeinträchtigten.

Weitere Auffälligkeiten der roten Linie sind in den Zeitbereichen 80 bis 150 Minuten, 220 bis 260 Minuten und 280 bis 320 Minuten erkennbar, in denen die PV-Leistung des dritten Reaktors im Vergleich zu den anderen Reaktoren signifikant geringer ist. Dieser Effekt könnte durch die Schlierenbildung im Grauwasser erklärt werden. Diese Schlieren setzten sich in den Waben fest und konnten aufgrund der inhomogenen Strömung, die durch den Katalysator verursacht wurde, nicht entfernt werden. Insgesamt führten die beschriebenen Effekte zu einem geringen Energieertrag. Die Integration der Leistung über die Zeit ergab folgende Energieerträge für die Reaktoren:

- Reaktor 1 (Grauwasser ohne Katalysator): 1,84 Wh
- Reaktor 2 (trocken): 2,14 Wh
- Reaktor 3 (Grauwasser mit Katalysator): 0,84 Wh

Trotz fehlender Kühlung durch Grauwasser erzielte Reaktor 2 mit 2,14 Wh die höchste Energieausbeute. Der Unterschied zu Reaktor 1 beträgt nur etwa 14 %. Es ist zu erwarten, dass durch die Beseitigung der Leckagen und Schlierenbildung sowie durch eine Anpassung der Katalysatorhöhe im Reaktor 3 der Energieertrag auf das Niveau von Reaktor 1 gesteigert werden könnte.

5 Fazit

Ziel des durchgeführten Projekts „CataVolt“ war die Entwicklung eines Verfahrens zur Solaren Grauwasseraufbereitung mittels photokatalytischen Lichtfallen in Kombination mit PV-Modulen zur Energieerzeugung. Dabei wurde aufgrund des Projektumfangs eine technische Umsetzung im kleinen Maßstab zur Verifizierung der Idee durchgeführt und mittels wissenschaftlicher Methoden überprüft und ausgewertet. Dabei sollten folgende Annahmen aus dem Projektantrag überprüft werden:

- Es ist möglich, dreidimensionale Strukturen mit einer photokatalytisch wirksamen Beschichtung zu versehen, deren mechanische Stabilität eine solar katalytische Behandlung von Grauwasser erlaubt
- Es ist möglich, solche Strukturen in geschlossenen Reaktionseinheiten mit einem PV-System zu koppeln, um Platz zu sparen und gleichzeitig elektrische Energie erzeugen zu können
- Die Kühlung durch das flüssige Medium ist in der Lage, thermische Energie durch die Sonneneinstrahlung nutzbar zu machen (Brauchwassererwärmung) und die PV-Module in ihrer Effizienz zu steigern
- Das System ist in der Lage, vor allem organische Mikroschadstoffe trotz der hochkonzentrierten, organischen Hintergrundmatrix des Grauwassers, abzubauen

Die Entwicklung und Fertigung des Reaktors für die Photokatalyse wurden erfolgreich abgeschlossen. Erste Praxistests haben jedoch den Bedarf an konstruktiven Verbesserungen hinsichtlich der Dichtigkeit des Reaktors aufgezeigt. Eine Optimierung der Energieausbeute konnte durch den Einsatz speziell geformter Lichtfallen, insbesondere der Aluminium-Waben-Lichtfalle, erreicht werden. Es wurde festgestellt, dass der Abbau von Medikamentenrückständen in den Labor- und Feldversuchen keine eindeutige Korrelation mit der Strahlungsintensität der Lichtquellen aufwies.

Bei der Herstellung der Lichtfalle traten verschiedene Herausforderungen auf. Zum einen führte die große Verschattungsfläche in Richtung des PV-Panels zu einer Reduktion des Energieertrags. Zum anderen erwiesen sich die zuvor ausgewählten Materialien (Wasserglas, Gips, Beton) als ungeeignet für eine dauerhafte Beschichtung mit Titandioxid aufgrund unzureichender Oberflächeneigenschaften. Die Aluminium-Waben-Lichtfalle zeigte aufgrund ihrer geringeren Verschattungsfläche eine um den Faktor 3 höhere Energieausbeute im Vergleich zur Gips-Lichtfalle. Darüber hinaus konnte Aluminium gut beschichtet werden, was die Langlebigkeit der Beschichtung erhöhte und eine konstante Abbaudynamik von Spurenelementen ermöglichte. Diese Entwicklung ist der komplexeste Teil des Projekts und ermöglicht bei zukünftigen Weiterentwicklungen ein großes Potential für Verbesserungen des Gesamtsystems.

Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass die Synergieeffekte der solaren Strahlung, insbesondere das breite Spektrum, effizient genutzt werden können. So ist es möglich, die durch die Sonnenstrahlung eingetragene thermische Energie für die Brauchwassererwärmung in einem Hygienespeicher zu nutzen.

Im Hinblick auf den Abbau von Medikamentenrückständen zeigte sich, dass Ibuprofen im Grauwasser nicht abgebaut wurde. Hier können Verbesserungen durch wesentlich größere Katalysatorflächen und bessere Systemanordnungen und Reaktordesigns erwartet werden. Die Analysen der Halbwertszeiten aus den Feldversuchen zeigten eine deutliche Abhängigkeit von den Wetterbedingungen, insbesondere der Wolkenbildung. Hier ergeben sich Möglichkeiten, einer intelligenten Systemsteuerung durch einfache Messungen der Lichtintensitäten oder des PV-Ertrags um gleichbleibende Reinigungsleistungen zu

gewährleisten. Hingegen konnten keine Abhängigkeiten in Bezug auf die Tageszeit und damit die Einstrahlungsintensität nachgewiesen werden. Um die minimale Verweilzeit des Grauwassers im Reaktor unter verschiedenen Wetterbedingungen genauer zu bestimmen, sind weitere Feldversuche erforderlich.

Insgesamt konnten die Annahmen, die im Projektantrag getroffen wurden, bestätigt werden. Eine der größten Herausforderungen ist die zu kleine Fläche der getesteten Reaktoren und die zu hohe Schichtdicke der Katalysatorstrukturen. Es sollte eine Übertragung in den technischen Maßstab erfolgen, um eine weitreichende Optimierung und bessere Einschätzung eines solchen Systems zu ermöglichen, weitere Untersuchungen und Weiterentwicklungen sollten folgende Fragen adressieren und folgende Entwicklungen und Untersuchungen beinhalten:

- Isolation der Reaktoren mittels Doppelter Verglasung aus UV-Transparenten Materialien zur besseren Nutzung und Untersuchung der thermischen Energiegewinnung
- Vorreinigung des Grauwassers durch einfache, biologische Systeme und Filtration, somit bleiben im Verhältnis zur Grauwassermatrix mehr Mikroschadstoffe für eine effiziente, photokatalytische Reinigung und Desinfektion übrig
- Strömungsoptimiertes Design der Ein und Ausläufe zur Vermeidung von Totzonen im Reaktor
- Nutzung von PV-Panels mit mehreren Halbzellen und Freilaufdioden um eine Effizienz Minderung bei Teilverschattungen durch die Katalysatoreinbauten zu verhindern (Hotspot freie PV Module)
- Aufbau mit PV-Modulen in realer Größe für eine optimale Messung mit MPPT in technischer Größe
- Steuerung über den Solarertrag zur dynamischen Optimierung der Grauwasserverweilzeit im Modul
- Erweiterung der Analytik auf organische Summenparameter und Non-Target Analytik mittels Chromatographie-Massenspektrometrie Kopplung, um eine Vielzahl von Mikroschadstoffen betrachten zu können

In einem eventuellen Folgeprojekt soll das Adressieren der genannten Punkte eine Weiterentwicklung zu einem technisch Einsetzbaren System ermöglichen, hierbei sollte auch die Möglichkeit der Regenwasseraufbereitung durch das System untersucht werden, da hier von einer wesentlich geringeren Matrixbelastung und somit von besseren Reinigungsergebnissen ausgegangen werden kann

6 Literaturverzeichnis

Dubey, Swapnil; Sarvaiya, Jatin Narotam; Seshadri, Bharath (2013): Temperature Dependent Photovoltaic (PV) Efficiency and Its Effect on PV Production in the World – A Review. In: *Energy Procedia* 33, S. 311–321. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.05.072.

Erwin Nolde (2013): Dezentrale Abwasserwärmerückgewinnung in Kombination mit einer Grauwasserrecyclinganlage. Hg. v. DBU. Nolde & Partner - innovative Wasserkonzepte. Berlin.

Schnabel, Tobias; Honke, Robert; Schmid, Andreas; Mehling, Simon; Göhring, Rene'; Simek, Oldrich et al. (2023): Low-cost test rig for characterization of photocatalytic planar materials using photonically sized UV-A LED light sources. In: *HardwareX* 16, e00487. DOI: 10.1016/j.ohx.2023.e00487.

van Dijk, Lourens; Marcus, E. PepijnA.; Oostra, A. Jolt; Schropp, Ruud E.I.; Di Vece, Marcel (2015): 3D-printed concentrator arrays for external light trapping on thin film solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 139, S. 19–26. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.03.002.

van Dijk, Lourens; Paetzold, Ulrich W.; Blab, Gerhard A.; Schropp, Ruud E. I.; Di Vece, Marcel (2016): 3D-printed external light trap for solar cells. In: *Progress in photovoltaics* 24 (5), S. 623–633. DOI: 10.1002/pip.2702.